

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert GAUFRÈS

1^{re} THÈSE

Études des intensités dans les spectres Raman
des cyanures complexes

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Juin 1961 devant la Commission d'Examen

MM. J. SALVINIEN Président

P. SILBER

P. VIELES

C. BOUHET

} Examineurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555608_0015

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert GAUFRÈS

— — —

1^{re} THÈSE

Études des intensités dans les spectres Raman
des cyanures complexes

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 Juin 1961 devant la Commission d'Examen

MM. J. SALVINIEN Président

P. SILBER

P. VIELES

C. BOUHET

} Examinateurs

THÈSES

présentées

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-SCIENCE PHYSIQUES

par

ROBERT CLOUTIER

né

le 15 Mars 1885

sur le sujet des intensités des raies spectrales dans les spectres d'émission des gaz



L'opinion du jury est la suivante

Le jury a l'honneur de vous adresser ses compliments

Le 15 Mars 1885
R. UNIV. BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Doyen : B. CHARLES-----Mathématiques Pures.

Assesseur : R. JOUTY-----Physique.

Professeurs honoraires :

J. PAVILLARD

R. JACQUES

M. CASTERAS

E. CARRIERE

E. TURRIERE

J. SOULA

G. DENIZOT

Professeurs Titulaires.

M. MOUSSERON-----Chimie Organique

L. EMBERGER-----Botanique

C. BOUHET-----Physique

P. MATHIAS-----Zoologie et Biologie Générale

P. CHATELAIN-----Minéralogie et Cristallographie

M^{elle} O. TUZET-----Zoologie et Biologie Générale

M^{elle} G. CAUQUIL-----Chimie Organique

J. GRANIER-----Physique

J.L. TROCHAIN-----Botanique Coloniale

J. SALVINIEN-----Chimie - Physique

G. COUCHET-----Mécanique Supérieure

J.P. KAHANE-----Analyse Supérieure

M^{elle} A.M. VERGNOUX-----Physique

P. SILBER-----Chimie Minérale

J. AVIAS-----Géologie

P. VIELES-----Chimie

J. RABINOVITCH-----Physique

E. KAHANE-----Chimie Biologique

Professeurs Titulaires : (suite).

J.J. MOREAU ----- Mécanique Rationnelle
J. MOTTE ----- Botanique
R. NOZERAN ----- Botanique

Professeur Associé

E. AKUTOWICZ ----- Mathématiques

Professeurs sans Chaire

M^{me} J. CHARLES ----- Mathématiques
C. CHALIN ----- Physique
R. JACQUIER ----- Chimie
M^{elle} DE POUQUES ----- Botanique
R. LAFONT ----- Physique
I. ASSENMACHER ----- Physiologie animale
P. MURAOUR ----- Géophysique Appliquée

Maitres de Conférences

J. FALGUEIRETTES ----- Minéralogie
L. EUZET ----- Zoologie
C. ROUMIEUX ----- Mathématiques
J. PERETTI ----- Physique
M. MATTAUER ----- Géologie
P. CAILLON ----- Physique
J. REMY ----- Géologie
G. TOURNE ----- Chimie
H. ANDRILLAT ----- Astronomie
M^{me} VERNET - CORNUBERT ----- Biologie animale
A. BONNET ----- Botanique
P. DEMANGEON ----- Géologie
E. GROUBERT ----- Physique
H. CHRISTOL ----- Chimie

Maitres de Conférences (suite).

M^{me} LAFON ----- Mathématiques

J. ROUZAUD ----- Chimie

Chargés d'enseignement

M. LEFRANC ----- Mathématiques

M. MARTINEAU ----- Mathématiques

Secrétaire Principal : E. SIAU.

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME ET A MES ENFANTS

A MON FRERE

A TOUS LES MIENS

A V A N T - P R O P O S

Avant de commencer l'exposé de ce travail effectué au laboratoire de CHIMIE-PHYSIQUE de la Faculté des Sciences de Montpellier, je voudrais remercier tous ceux envers lesquels j'ai contracté une dette de reconnaissance, et tout d'abord Monsieur SALVINIEN, Professeur à la Faculté des Sciences, qui m'a accepté dans son laboratoire et auprès de qui j'ai toujours trouvé sollicitude et bienveillance ; que ce travail soit un témoignage, si faible soit-il, de gratitude pour la confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Messieurs VIELES et SILBER, tous deux Professeurs à notre Faculté, ont accepté de juger ce travail. C'est non seulement un honneur pour moi, mais aussi un témoignage de confiance pour lesquels je leur suis reconnaissant.

J'ai toujours trouvé un accueil bienveillant auprès de Monsieur BOUHET, Professeur de Physique à notre Faculté, qui me fait aussi l'honneur de siéger au jury de ma thèse. Je ne saurais oublier comment il a mis à ma disposition, à une époque où le laboratoire de CHIMIE-PHYSIQUE n'en était pas pourvu, certains appareils de son service.

Monsieur J. P. MATHIEU, Professeur à la Sorbonne, a suivi mon travail avec une grande sollicitude ; plusieurs fois, il m'a reçu longuement, malgré ses occupations et j'ai bénéficié de ses suggestions et de ses critiques ; je ne peux porter ici qu'un faible témoignage de ce que je lui dois.

Je tiens enfin à remercier mes Collègues et le Personnel du Laboratoire de CHIMIE-PHYSIQUE qui ont su entretenir un climat d'amitié et un esprit de collaboration qui ont rendu ma tâche plus aisée.

I N T R O D U C T I O N

L'étude expérimentale des intensités des raies Raman est à peine commencée. Cet état de chose s'explique aisément par les difficultés rencontrées. De son côté, la théorie n'a pu se développer, faute d'un support expérimental solide. A ce propos, une distinction fondamentale s'impose. Avant même la découverte expérimentale, faite en 1928 par C.V. RAMAN (1), de l'effet qui porte son nom, une théorie des intensités avait été donnée par KRAMERS et HEISENBERG (2) alors que le phénomène était prévu seulement théoriquement par SMEKAL (3). Après 1928, PLACZEK (4) a développé une théorie des intensités qui fait appel à une grandeur qui peut être traitée par les méthodes classiques, la polarisabilité de la molécule. Cette théorie permet d'établir les règles de sélection et de polarisation des raies ; l'expression du rapport des intensités des raies positives et négatives. On peut remarquer que même le traitement purement classique de l'effet Raman, tel qu'il est exposé par J.P. MATHIEU (5), conduit aux mêmes résultats pour les règles de sélection et de polarisation. Mais toutes ces théories utilisent des hypothèses de départ très minces : la polarisabilité des molécules, l'existence d'atomes animés de mouvements de vibration dans ces molécules, enfin l'existence d'une variation de la polarisabilité de la molécule au cours des mouvements vibratoires des atomes ; elles ne considèrent la nature chimique des molécules que pour en déterminer la symétrie. De ce fait, elles ne pourront fournir aucun renseignement sur les valeurs numériques des variations de polarisabilité de la molécule vibrante, et, encore moins, la prévoir en fonction de la nature chimique de la molécule qu'elles ignorent en fait. Or, les intensités des raies Raman dépendent en définitive des valeurs numériques des coefficients du tenseur $\left| \epsilon \right|$, dérivé du tenseur $\left| \alpha \right|$ de polarisabilité de la molécule par rapport à la coordonnée normale qui décrit la vibration considérée. Le deuxième aspect du problème est donc la prévision théorique des valeurs numériques des coefficients du tenseur $\left| \epsilon \right|$, pour une molécule et un mode de vibration donnés, en fonction de la constitution chimique. Or, à l'heure actuelle, aucune théorie générale ne permet de répondre à cette question. Un certain nombre de tentatives ont toutefois été effectuées ; elles sont résumées dans un mémoire de LONG (6). Pour réaliser ce nouveau pas en avant, il est nécessaire d'émettre de nouvelles hypothèses sur la polarisabilité des molécules et ses variations.

Je citerai particulièrement ici l'une d'entre elles, due à WOLKENSTEIN (7) qui consiste à attribuer à chaque liaison un tenseur de polarisabilité et le tenseur dérivé par rapport à la distance interatomique, et à supposer que la variation de polarisabilité de la molécule au cours d'une déformation peut s'exprimer simplement en fonction de ces grandeurs caractéristiques des liaisons en admettant leur additivité.

Ayant rencontré des difficultés dans la détermination de la structure d'un d'un complexe de coordination, les informations fournies par le dénombrement et la classification des raies étant insuffisantes, j'avais pensé que, si l'hypothèse de WOLKENSTEIN était valable, elle pourrait aider à résoudre de tels problèmes. En effet, si le tenseur dérivé d'un groupement complexant pour un mode de vibration se conservait d'un complexe à un autre, il serait possible, comme cela sera démontré ultérieurement, de relier numériquement les intensités et les facteurs de dépolarisation des raies polarisées à la configuration géométrique, dans les spectres de tous les complexes formés à l'aide d'un même groupement. Or, dans cette catégorie de molécules ou d'ions, il est facile de trouver des exemples où des groupements identiques sont liés à un atome central dans des dispositions géométriques différentes, hautement symétriques en général. Les comparaisons nécessaires pour la vérification de l'hypothèse de WOLKENSTEIN seront donc possibles et même faciles à l'aide de ces corps puisés dans ce domaine très vaste de la chimie.

C'est à la série des cyanures complexes que je me suis adressé pour effectuer cette vérification. Il m'est apparu rapidement que l'hypothèse de WOLKENSTEIN n'était pas valable, du moins pour les corps étudiés. Cela ne signifie pas qu'elle doive être définitivement rejetée puisque dans certains cas, sur des molécules de la chimie organique en particulier, elle semble mieux résister aux faits expérimentaux (8).

A la suite de cette constatation négative, j'ai tenté de donner une explication de mes résultats expérimentaux et je crois avoir montré qu'elle se trouve dans les différences des structures électroniques du groupement CN et de la liaison carbone-métal dans les divers complexes étudiés. Cette explication est conforme aux théories actuelles de la liaison de coordination et est d'ailleurs corroborée par d'autres résultats expérimentaux relatifs à des propriétés physiques de ces complexes tout à fait différents, comme le volume ionique par exemple.

Pour terminer cette introduction, je fais remarquer que ce travail ne permet pas, à première vue, de progresser d'un pas vers une théorie générale des intensités des raies Raman. Au contraire, il en ressortirait plutôt qu'il n'y a que des cas d'espèce en cette matière, cas d'espèce qu'il serait d'ailleurs intéressant d'étudier séparément pour le moment.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) C.V. RAMAN - *Indian J. Phys.* (1928) 2, 387.
- (2) H.A. KRAMERS et W. HEISENBERG - *Zeits. Physik* (1925) 31, 681.
- (3) A. SMEKAL - *Naturwiss.* (1923) 11, 873.
- (4) G. PLACZECK *Zeits. Physik* (1929) 58, 485.
- (5) J.P. MATHIEU - *Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux*. Herman. Paris 1945.
- (6) D.A. LONG - *Roy. Soc.* (1953) A 217, 203.
- (7) M.B. WOLKENSTEIN - *Doklady Akad. Nauk SSSR* (1941) 32, 185.
- (8) A.H.S. MATTERSON et L.A. WOODWARD - *Proc. Roy. Soc.* (1955) A 231, 514.

Chapitre I

L'HYPOTHESE DE WOLKENSTEIN

et ses conséquences pour les spectres Raman
de certains complexes.

RAPPEL DE LA THEORIE GENERALE DES INTENSITES DANS LES SPECTRES RAMAN.

Nous ne reviendrons pas sur l'interprétation de l'effet Raman donnée par les théories classique et quantique. Mais, comme dans ce travail, on considère essentiellement l'intensité des raies Raman, nous rappellerons les principales définitions et relations dont il sera fait ultérieurement usage.

THEORIE CLASSIQUE:

On sait que lorsqu'une molécule est placée dans un champ électrique $\vec{E}$, elle acquiert un moment électrique induit $\vec{M}$. En supposant que $\vec{M}$ est une fonction linéaire de $\vec{E}$, on peut écrire par rapport à un système d'axes fixe dans la molécule,

$$\begin{aligned} M_x &= \alpha_{xx}^{\circ} E_x + \alpha_{xy}^{\circ} E_y + \alpha_{xz}^{\circ} E_z \\ M_y &= \alpha_{yx}^{\circ} E_x + \alpha_{yy}^{\circ} E_y + \alpha_{yz}^{\circ} E_z \\ M_z &= \alpha_{zx}^{\circ} E_x + \alpha_{zy}^{\circ} E_y + \alpha_{zz}^{\circ} E_z \end{aligned} \quad (1)$$

L'indice $^{\circ}$ rappelle qu'il s'agit de la molécule au repos, dans laquelle chaque distance internucléaire est égale à la distance d'équilibre. L'ensemble des α_{jk}° cons-

titue le tenseur de polarisabilité et on peut écrire symboliquement.

$$\vec{M} = |\alpha_0| \vec{E} \quad (2)$$

Lorsque la molécule se déforme au cours des mouvements vibratoires, sa polarisabilité, qui dépend des positions respectives des noyaux atomiques, apparaît comme une fonction des coordonnées qui décrivent les mouvements vibratoires, les $3N-6$ coordonnées normales, par exemple. Les coefficients du tenseur de polarisabilité de la molécule vibrante, α_{jk} , peuvent s'écrire, dans un développement en série limité aux deux premiers termes, et lorsque la molécule est animée par la seule p ème vibration fondamentale.

$$\alpha_{jk}^{(p)} = \alpha_{jk}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial q_p} \right)_0 q_p \quad (3)$$

Le coefficient $\alpha_{jk}^{(p)}$ est alors la somme d'un terme constant, α_{jk}^0 , correspondant à la molécule au repos, et d'un terme variable, fonction périodique du temps par l'intermédiaire de la coordonnée normale q_p , puisque :

$$q_p = q_p \cos (2\pi \nu_p t + \varphi_p) \quad (4)$$

ν_p étant la fréquence propre de la p ème vibration fondamentale.

Lorsque la molécule est animée par les $3N-6$ vibrations fondamentales, les α_{jk} s'écrivent alors :

$$\alpha_{jk} = \alpha_{jk}^0 + \sum_{p=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial q_p} \right)_0 q_p \quad (5)$$

et, dans un langage plus condensé, le tenseur de polarisabilité de la molécule vibrante s'écrit :

$$|\alpha| = |\alpha_0| + \sum_{p=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial |\alpha|}{\partial q_p} \right)_0 q_p \quad (6)$$

où l'on voit que le tenseur de polarisabilité est aussi la somme d'un tenseur constant $|\alpha_0|$ et d'une fonction périodique du temps.

Selon la théorie classique, l'effet Rayleigh est lié à l'existence du terme constant et l'effet Raman à celle du terme variable. C'est de ce dernier terme que nous allons nous occuper. Si on se limite au cas où une seule coordonnée normale varie, la p ème, on simplifie l'écriture sans restreindre la généralité du calcul, puisque les coordonnées

normales sont orthogonales ; l'expression (6) devient alors :

$$\left| \alpha^{(p)} \right| = \left| \alpha_0 \right| + \left(\frac{\partial \left| \alpha \right|}{\partial q_p} \right)_0 q_p \quad (7)$$

$\left(\frac{\partial \left| \alpha \right|}{\partial q_p} \right)_0$ est le tenseur dérivé de polarisabilité par rapport à la p^{ème} coordonnée normale ; ses coefficients sont les $\left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial q_p} \right)_0$ de l'expression (3) ; nous les désigneront désormais par ϵ_{jk} , selon les notations de J.P. MATHIEU (1), omettant l'indice p qui est dorénavant sous entendu. Le tenseur $\left(\frac{\partial \left| \alpha \right|}{\partial q_p} \right)_0$ peut alors s'écrire $\left| \epsilon \right|$.

Deux invariants de ce tenseur nous intéressent tout particulièrement ; ce sont la polarisabilité dérivé moyenne $\overline{\epsilon}$ et l'anisotropie dérivée τ , ainsi définies :

$$\overline{\epsilon} = \frac{1}{3} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) \quad (8)$$

$$\tau^2 = \frac{1}{2} \left[(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + (\epsilon_{yy} - \epsilon_{zz})^2 + (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})^2 + 6 (\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2) \right] \quad (9)$$

Ces deux quantités se retrouvent dans l'expression de l'intensité d'une raie Raman, tant dans la théorie classique que dans la théorie quantique.

Mais avant de fournir ces expressions, nous remarquerons qu'il peut exister plusieurs définitions de l'intensité d'une raie Raman, définitions liées aux différents cas d'observation possibles. La lumière incidente peut être polarisée ou naturelle, la direction d'observation de la lumière diffusée peut être différemment inclinée par rapport à la direction de propagation de la lumière incidente ; enfin ces deux directions définissent un plan de symétrie de la figure, et il y a lieu de considérer l'intensité des vibrations comprises dans ce plan et des vibrations qui lui sont normales. Mais dans tous les cas, on peut déduire les intensités de celles que l'on calcule pour le cas de figure suivant (Fig.1) la lumière incidente se propage suivant l'axe OX d'un trièdre trirectangle O X Y Z, elle vibre suivant OZ ; on observe la lumière diffusée suivant OY, en considérant l'intensité des composantes comprises soit dans le plan OY,OZ (appelée I), soit dans le plan OY, OX (1). Dans ce cas de figure, I peut être appelé $I_{\parallel}$ et i , $I_{\perp}$. C'est de ces deux quantités, $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$, que l'on peut déduire les intensités dans tous les cas, par des considérations purement géométriques.

Selon la théorie classique, pour la raie "négative" correspondant à la p^{ème}

vibration fondamentale, on a :

$$I_{\parallel} = K m I_0 (\nu_0 - \nu_p)^4 (45 \overline{\epsilon}^2 + 4 \tau^2) \quad (10)$$

$$I_{\perp} = K m I_0 (\nu_0 - \nu_p)^4 (3 \tau^2) \quad (11)$$

où K est une constante, m le nombre de moles de substance diffusante par unité de volume, I_0 l'intensité de la radiation incidente, ν_0 le nombre d'onde de cette radiation et ν_p le nombre d'onde de la vibration ayant donné lieu à la raie Raman. $(\nu_0 - \nu_p)$ est ce qu'on nomme le nombre d'onde de la raie Raman "négative". Pour la raie "positive" correspondante, il y aurait lieu de remplacer $(\nu_0 - \nu_p)$ par $(\nu_0 + \nu_p)$ dans (10) et (11).

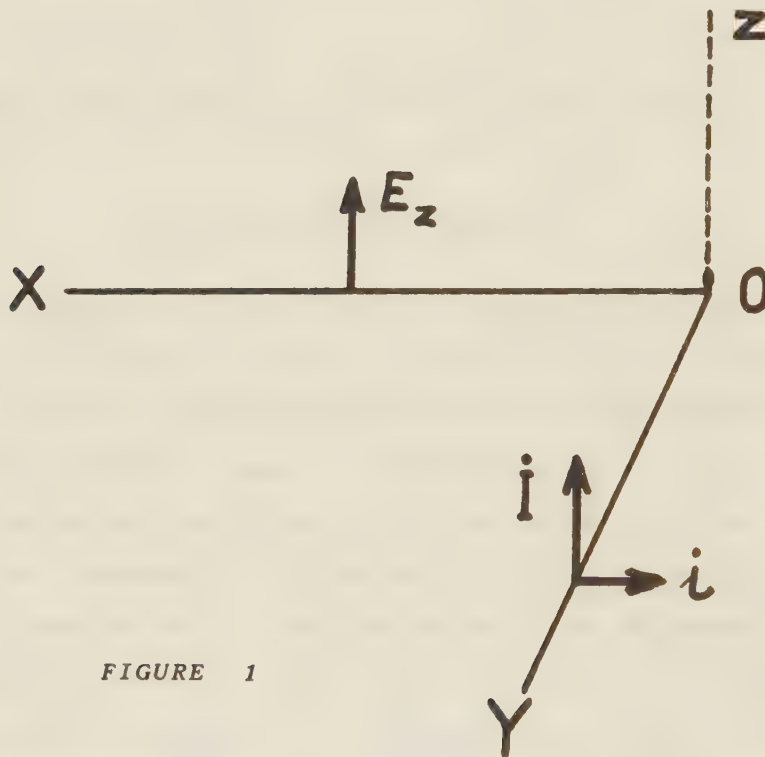


FIGURE 1

Si la lumière incidente est naturelle, elle présente, outre la composante E_z , une composante E_y d'égale amplitude et sans relation de phase avec E_z ; pour calculer l'intensité du rayonnement Raman diffusé suscité par cette composante E_y , on peut remarquer que le phénomène observé selon OY est alors de révolution, si l'on fait abstraction de la composante E_z , et qu'alors $I = i = I_{\perp}$. Faisant la somme des intensités suscitées

par E_z et E_y , on obtient, pour ce cas de figure :

$$I = I_{\parallel} + I_{\perp} = K m I_0 (\varphi_0 - \varphi_p)^4 (45 \bar{\epsilon}^2 + 7 \tau^2) \quad (12)$$

$$i = 2 I_{\parallel} = K m I_0 (\varphi_0 - \varphi_p)^4 (6 \tau^2) \quad (13)$$

et l'intensité totale de la raie est égale à :

$$I_{\text{total}} = I + i = K m I_0 (\varphi_0 - \varphi_p)^4 (45 \bar{\epsilon}^2 + 13 \tau^2) \quad (14)$$

Le facteur de dépolarisation est défini, dans tous les cas de figure, comme le rapport i/I et dans ce cas particulier, est égal à :

$$\rho_n = \frac{6 \tau^2}{45 \bar{\epsilon}^2 + 7 \tau^2} \quad (15)$$

THEORIE QUANTIQUE

Dans la théorie quantique, qui invoque un mécanisme radicalement différent pour expliquer le phénomène, le calcul conduit à des expressions fort semblables pour les intensités. Selon PLACZECK (2) l'intensité d'une raie Raman, correspondant à une transition où les 3 N - 6 nombres quantiques de vibration, définissant l'état vibratoire de la molécule, passent des valeurs v' aux valeurs v'' , s'écrit :

$$I = K' m (\varphi_0 - \varphi_{v', v''})^4 [M]_{v', v''}^2 \quad (16)$$

où K' est une constante, m et φ_0 ont la même définition que dans (10) et (11), $\varphi_{v', v''}$ est le nombre d'onde correspondant à la transition $v' \rightarrow v''$; enfin $[M]_{v', v''}$ est le facteur de probabilité de transition et s'écrit :

$$[M]_{v', v''} = \int \psi_{v', M}^* \psi_{v''} d\tau \quad (17)$$

où M est le moment induit dans la molécule par un champ électrique, défini comme dans la théorie classique, $\psi_{v'}$ et $\psi_{v''}$ sont les parties indépendantes du temps des fonctions d'onde de vibration correspondant aux états initial et final. L'intégration se fait dans tout l'espace de configuration

$$d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_p \dots dq_{3N-6} \quad (18)$$

ou q_1, q_2 , etc sont les coordonnées normales.

Mais un calcul exposé en particulier par L.A. WOODWARD et D.A. LONG (3), montre qu'en définitive, après de nombreuses simplifications rendues possibles par l'orthogonalité des fonctions ψ_v , et $\psi_{v''}$, l'expression de l'intensité totale devient, pour la p ème fondamentale définie par $v'_p = 0$, $v''_p = 1$ et $v'_i = v''_i$ pour $i \neq p$, et lorsque la lumière incidente est naturelle :

$$I_{\text{total}} = K' m I_0 (\psi_0 - \psi_p)^4 \frac{1}{1 + e^{-h\psi_p/kT}} (45 \bar{\epsilon}^2 + 13 \tau^2) \quad (19)$$

La transition définie par $v'_p = 0$, $v''_p = 1$ et $v'_i = v''_i$ pour $i \neq p$ donne lieu à une raie négative. Pour la raie positive correspondante

($v'_p = 1$, $v''_p = 0$, $v'_i = v''_i$ pour $i \neq p$), l'intensité s'écrit :

$$I_{\text{total}} = K' m I_0 (\psi_0 + \psi_p)^4 \frac{e^{-h\psi_p/kT}}{1 + e^{-h\psi_p/kT}} (45 \bar{\epsilon}^2 + 13 \tau^2) \quad (20)$$

Le facteur de dépolarisation est aussi donné dans ce cas par la relation (15).

On voit donc que si on ne considère que des raies négatives les deux théories conduisent à des expressions quasi identiques pour les intensités. En particulier, à la température ordinaire, et pour des ψ_p assez grands, la quantité $e^{-h\psi_p/kT}$ est négligeable devant l'unité et les expressions sont rigoureusement identiques.

Rappelons enfin que les règles de sélection et de polarisation dans l'effet Raman peuvent se déduire de ces formules par des considérations sur la symétrie des mouvements vibratoires par rapport à la symétrie de la molécule au repos.

1 - Lorsque les lois de la symétrie exigent que tous les ϵ_{jk} soient nuls pour un mode de vibration, celui-ci est inactif en diffusion.

2 - Lorsqu'elles exigent que $\bar{\epsilon}$ soit nul, alors $\rho_n = 6/7$.

3 - Lorsqu'elles exigent que τ soit nul, alors $\rho_n = 0$

4 - Enfin, lorsque ni $\bar{\epsilon}$, ni τ^2 ne sont nuls, alors $0 < \rho_n < 6/7$.

L'HYPOTHESE de WOLKENSTEIN.

Les développements théoriques, dont nous venons de rappeler les résultats, permettent de relier les intensités des raies Raman aux variations de polarisabilité de la molécule au cours de ses vibrations. Ces relations, comme nous venons de l'énoncer, suffisent à établir les règles de sélection et de polarisation des raies ; mais elles ne se prononcent évidemment pas sur la valeur numérique des ϵ_{jk} , lorsque les lois de la symétrie n'en prévoient pas la nullité, et, partant, sur l'intensité d'une raie permise ou le facteur de dépolarisation quand celui-ci est compris entre 0 et 6/7. Une théorie qui permettra de prévoir les valeurs des ϵ_{jk} devra s'appuyer sur de nouvelles hypothèses relatives à la polarisabilité de la molécule. De nombreuses tentatives ont été faites à ce jour dans ce sens-la ; elles se trouvent exposées en particulier dans un mémoire de D.A. LONG (4). Parmi elles, celle de M. WOLKENSTEIN (5) a retenu le plus l'attention ; nous allons l'examiner avec quelque détail.

WOLKENSTEIN a émis l'idée que toutes les grandeurs qui caractérisent les propriétés électro-optiques de la molécule étaient la somme de grandeurs caractéristiques des liaisons chimiques contenues dans la molécule. On savait déjà que la polarisabilité et le moment dipolaire d'une molécule pouvaient être calculés par addition de polarisabilités et de moments de liaison. L'originalité de l'hypothèse de WOLKENSTEIN réside dans l'extension de l'additivité aux dérivés de ces grandeurs par rapport aux distances interatomiques. L'addition doit évidemment être vectorielle pour les grandeurs vectorielles et tensorielle pour les grandeurs tensorielles. Pour la polarisabilité, par exemple, ce sont les coefficients de polarisabilité, définis en (1) qui apparaissent comme la somme de la contribution de chaque liaison ; on suppose alors que chaque liaison est caractérisée par un ellipsoïde de polarisabilité dont un des axes principaux coïncide avec l'axe de la liaison ; chaque polarisabilité principale d'une liaison sera désignée par α_{nm} ou n rappelle qu'il s'agit de la n ème liaison de la molécule, et m , qui prend des valeurs 1, 2, 3, est un indice qui se rapporte aux trois directions principales de la liaison, 1 désignant la direction de l'axe de la liaison, 2 et 3 les deux directions principales qui lui sont perpendiculaires. La relation d'additivité s'écrit alors :

$$\alpha_{jk}^0 = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \sum_{m=1}^3 \left[\alpha_{nm} (n, m, j) (n, m, k) \right] \quad (21)$$

$\mathcal{N}$ est le nombre de liaisons contenues dans la molécule ; (n, m, j) et

(n m. k) sont les cosinus directeurs de la direction m de la n-ème liaison par rapport aux axes Oj et Ok du trièdre moléculaire, j et k = x, y ou z.

Les trois polarisabilités principales α_{n1} , α_{n2} et α_{n3} doivent caractériser la liaison, qu'elle que soit la molécule qui la contienne. Pour les liaisons et pour les triples liaisons, on a :

$$\alpha_{n2} = \alpha_{n3} \quad (22)$$

puisque ces liaisons présentent la symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison. L'expression (21) se simplifie alors et s'écrit :

$$\alpha_{jk}^o = \sum_{n=1}^N (\alpha_{n1} - \alpha_{n2}) (n, j) (n, k) + \alpha_{n2} \delta_{jk} \quad (23)$$

ou (n, j) et (n, k) sont écrits pour $(n1, j)$ et $(n1, k)$ et ou δ_{jk} est le symbole de KRONECKER.

Dans la molécule vibrante, WOLKENSTEIN suppose que les α_{nm} ne sont fonctions que de la distance interatomique dans la n-ème liaison, à l'exclusion des autres distances interatomiques dans la molécule, et à l'exclusion de l'orientation relative de l'axe de la liaison n dans la molécule. Mathématiquement, cela peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial \alpha_{nm}}{\partial r_n} = \frac{\partial \alpha_{nm}}{\partial r_{n'}} \delta_{nn'} \quad (24)$$

$$\frac{\partial \alpha_{nm}}{\partial (n', j)} = 0 \text{ pour } n = n' \text{ et } n \neq n' \quad (25)$$

Les variations de polarisabilité de la molécule vibrante, au cours d'une oscillation fondamentale donnée, ne seront dues qu'aux variations de polarisabilité des liaisons dont la distance sera affectée par la vibration et par les variations éventuelles d'orientation des liaisons par rapport au trièdre moléculaire, et cela par l'intermédiaire des cosinus directeurs. Dans notre travail, nous n'avons envisagé que des vibrations de valence ; de plus, nous supposerons que les liaisons présentent un axe de révolution, c'est à dire :

$$\alpha_{n2} = \alpha_{n3} \quad \text{et} : \quad \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial r_n} = \frac{\partial \alpha_{n3}}{\partial r_n} \quad (26)$$

La dérivation de l'expression (23) par rapport à r_n , compte tenu de (24), conduit à

$$\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial r_n} = \left(\frac{\partial \alpha_{n1}}{\partial r_n} - \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial r_n} \right) (n, j) (n, k) + \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial r_n} \delta_{jk} \quad (27)$$

qui donne le taux de variation du coefficient α_{jk} du tenseur de polarisabilité de la molécule par rapport à la variation de la distance r_n de la n ème liaison. Dans le cas général, où les mouvements vibratoires entraînent des variations d'angle de liaison, il faut prendre aussi en considération la dérivée de α_{jk} par rapport aux angles de liaison de la molécule, dérivation qui, selon (25) ne peut porter que sur les cosinus directeurs.

La relation (27) nous a donné l'expression des $\partial \alpha_{jk} / \partial r_n$, mais il ne faut pas perdre de vue que la grandeur intéressante pour les intensités Raman est :

$$\partial \alpha_{jk} / \partial q_p = \epsilon_{jk}$$

Il s'agit donc de relier ces deux grandeurs. C'est l'aspect mécanique du problème, qui est ici particularisé puisque nous n'envisageons que des vibrations de valence ; c'est pourquoi nous le traiterons avec quelque détail.

Rappelons que les q_p constituent l'ensemble des coordonnées normales, coordonnées généralisées qui décrivent chacune un mode fondamental de vibration de l'ensemble de la molécule. Dans le cas le plus général, il y a $3N - 6$ modes fondamentaux de fréquence non nulle, N étant le nombre d'atomes, donc $3N - 6$ coordonnées normales. Les r_n , ou mieux les $\Delta r_n = r_n - r_{on}$ sont des coordonnées internes ; l'ensemble des coordonnées internes, S_t , comprend aussi les angles entre les liaisons adjacentes de la molécule ; cet ensemble est constitué par $3N - 6$ coordonnées indépendantes. Les coordonnées normales se déduisent des coordonnées internes, et vice-versa, par $3N - 6$ relations linéaires ; autrement dit, la matrice colonne des q_p est le produit de la matrice colonne des S_t par une matrice carrée.

Nous avons démontré que, lorsqu'il existe des vibrations de valence pures, elles correspondent à une classe de coordonnées normales q_R , qui sont liées aux seuls Δr_n , formant eux aussi une classe de coordonnées internes, par une matrice carrée. l'existence de vibrations de valence pures, où tous les angles de liaison conservent la valeur qu'ils ont dans la molécule au repos, impose deux conditions.

1°- Pour la symétrie de la molécule : les axes des liaisons sont tous axes de symétrie de la molécule au repos.

2°- Pour la symétrie des mouvements : les vibrations de valence pures sont symétriques par rapport à tous les axes de symétrie définis au 1°. Chaque atome aura donc 1 degré de liberté, le long de l'axe sur lequel il se trouve.

Une molécule constituée par N atomes comprend $\mathcal{N} - N - 1$ liaisons*. Il y aurait au total, N vibrations de valence pures, dénombrées par les degrés de liberté du système, donc N coordonnées normales de la classe des q_λ . Mais ce nombre doit être réduit d'une unité, pour les raisons suivantes :

1°- Si les atomes se trouvent tous sur un axe de symétrie, la molécule est linéaire et un des mouvements dénombrés correspond à la translation selon cet axe, donc à une vibration de fréquence nulle.

2°- Si les atomes sont répartis sur plusieurs axes de symétrie de la molécule au repos, il est évident qu'alors aucun mouvement de translation ne peut être symétrique par rapport à l'ensemble des axes. Mais ces axes se coupent en un point ou se trouve un atome*, lequel ne jouit d'aucun degré de liberté dans un mouvement symétrique par rapport à l'ensemble des axes sur lesquels il se trouve.

Le nombre des Δr est aussi égal à $\mathcal{N}$. Comme les q_λ ne peuvent être fonctions, par définition, que des Δr , le sous-ensemble q_λ des q et le sous-ensemble Δr_n des S_t sont reliés par une matrice carrée :

$$\| q_\lambda \| - \| A \| \| \Delta r \| \quad (28)$$

d'où,

$$\| \Delta r \| - \| B \| \| q_\lambda \| \quad (29)$$

avec

$$\| B \| - \| A^{-1} \|$$

Pour la n^{ème} liaison et la i^{ème} coordonnée normale de la classe des q_λ , on a :

$$\frac{\partial (\Delta r_n)}{\partial q_{i\lambda}} - \frac{\partial r_n}{\partial q_{i\lambda}} - B_{ni} \quad (30)$$

* Le cas des molécules cycliques n'est pas envisagé.

(Les axes des liaisons ne pourraient pas, dans ce cas, être tous des axes de symétrie.)

On peut écrire alors, d'après l'hypothèse de l'additivité :

$$\frac{\partial a_{jk}}{\partial q_{1\lambda}} = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \frac{\partial a_{jk}}{\partial r_n} \frac{\partial r_n}{\partial q_{1\lambda}} \quad (31)$$

ou encore :

$$\frac{\partial a_{jk}}{\partial q_{1\lambda}} = \varepsilon_{jk} = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} B_{n1} \left[\left(\frac{\partial a_{n1}}{\partial r_n} - \frac{\partial a_{n2}}{\partial r_n} \right) (n, j) (n, k) + \frac{\partial a_{n2}}{\partial r_n} \delta_{jk} \right] \quad (32)$$

Les coefficients de la matrice $\|A\|$, ou de $\|B\|$, sont connus par la résolution des équations des mouvements. On voit donc que, dans le cas relativement simple auquel nous nous sommes limités, si d'une part on connaît la configuration géométrique de la molécule, donc les $(n, j) (n, k)$ et, d'autre part, si l'analyse vibrationnelle de la molécule a pu être faite, c'est-à-dire si on connaît les B_{n1} , les inconnues qui demeurent dans l'expression des ε_{jk} sont les coefficients $\partial a_{nm} / \partial r_n$, soient deux inconnues par espèce de liaison contenue dans la molécule.

Dans le cas général, l'expression des intensités calculées par la théorie de WOLKENSTEIN ne contient, par liaison, que trois combinaisons des polarisabilités de liaison et de leurs dérivées. Ce sont l'anisotropie de liaison ($a_{n1} - a_{n2}$), la polarisabilité dérivée moyenne de liaison ($\frac{1}{3} \left(\frac{\partial a_{n1}}{\partial r_n} + 2 \frac{\partial a_{n2}}{\partial r_n} \right)$) et l'anisotropie dérivée de liaison ($\frac{\partial a_{n1}}{\partial r_n} - \frac{\partial a_{n2}}{\partial r_n}$).

Nous appellerons désormais ces quantités des termes de polarisabilité. Enfin pour simplifier les notations, nous poserons $\frac{\partial a_{n1}}{\partial r_n} = e_{\parallel}$ et $\frac{\partial a_{n2}}{\partial r_n} = e_{\perp}$,

puisque nous ne considérerons que des liaisons à symétrie de révolution.

LES VERIFICATIONS DE L'HYPOTHESE DE WOLKENSTEIN.

On conçoit aisément que, si on connaît les intensités des raies Raman et

leur facteur de dépolarisation dans les spectres d'une série de molécules ne contenant au total qu'un nombre restreint de liaisons chimiques, il soit possible d'obtenir un système contenant plus d'équations que d'inconnues et vérifier ainsi la théorie des polarisabilités dérivées de liaison. Nous prendrons pour exemple la série des chlorométhanés qui a été largement étudiée à ce point de vue. On n'y trouve que deux espèces de liaison, C-H et C-Cl et, d'après ce qui a été dit plus haut, les expressions des intensités de toutes les raies et de leurs facteurs de dépolarisation contiendront seulement six termes de polarisabilité, trois par liaison. Or les spectres de cette série de corps, dont fait partie le méthane lui-même, comprennent, en théorie, 29 raies Raman au total (4 pour CH_4 et C Cl_4 , 6 pour $\text{CH}_3 \text{ Cl}$ et CHCl_3 , 9 pour $\text{CH}_2 \text{ Cl}_2$). Parmi ces 29 raies, 10 ont un facteur de dépolarisation compris entre 0 et $6/7$ et leur valeur est donc liée à celles des 6 termes de polarisabilité que l'on cherche à déterminer (3 pour $\text{CH}_3 \text{ Cl}$ et CH Cl_3 , 4 pour $\text{CH}_2 \text{ Cl}_2$). Au total, on pourrait espérer obtenir 39 relations pour 6 inconnues.

Expérimentalement, les choses se présentent différemment. D'abord, la mesure des intensités absolues est très délicate. A notre connaissance, de telles mesures n'ont été faites à ce jour que par T. YOSHINO et H.J. BERNSTEIN (6). Pour obtenir ces intensités absolues, ces auteurs les comparent à l'intensité de la raie Rayleigh qui est connue en valeur absolue (7). On se contente en général de mesures relatives, mais il y a encore deux sortes de mesures relatives : ou bien les intensités dans tous les spectres sont comparées à l'intensité d'une même raie de référence (la 459 cm^{-1} de C Cl_4 par exemple), ou bien les intensités d'un même spectre sont seulement comparées entre elles ; ces dernières mesures peuvent être évidemment les plus précises. Alors les termes de polarisabilité ne seront connus qu'en valeur relative ; dans le premier cas, l'échelle dans laquelle sont connus les termes de polarisabilité s'obtiendra par exemple en posant $5(e_{\parallel} + 2e_{\perp})^2 - 1$ pour la liaison C-Cl de C Cl_4 (8). Si on ne relie pas les intensités dans les différents spectres, on peut encore obtenir les termes de polarisabilité en valeur relative, mais alors le nombre de relations que l'on peut espérer obtenir, du moins théoriquement, est diminué d'un nombre égal au nombre de corps étudiés. Remarquons que, dans les termes de polarisabilité à déterminer, on trouve l'anisotropie de liaison qui peut être déterminée en valeur absolue par d'autres méthodes, ce qui permet d'obtenir tous les termes en valeur absolue (9). Mais il suffit de connaître ces termes en valeur relative pour vérifier la théorie.

Utilisant les données relatives à ces corps, M. WOLKENSTEIN et M. ELIASHEVICH (9) qui furent les premiers à travailler dans cette voie, ont conclu que la théorie

était vérifiée aux erreurs expérimentales près. Mais on a pu leur reprocher d'avoir utilisé des résultats hétérogènes recueillis dans la littérature. H.L. WELSH, M.F. CRAWFORD, T.R. THOMAS et G.R. LOVE (10) ont mesuré avec précision les intensités des raies des chlorométhanés à l'état gazeux ; sans faire une analyse complète des intensités, ils montrent que la théorie de WOLKENSTEIN ne peut rendre compte de certains résultats expérimentaux. En revanche, D.A. LONG, D.C. MILNER et A.G. THOMAS (8) montrent que dans les chlorométhanés, les polarisabilités dérivées moyennes des liaisons C - H et C - Cl s'écartent au maximum de 10% d'une valeur moyenne, à condition toutefois de tenir compte d'une variation de polarisabilité de liaison avec l'orientation, infirmant ainsi la validité de la relation (25). De leur côté, S. FERIGLE et A. WEBER (11), (12) ont calculé les facteurs de dépolarisation des raies de type A_1 dans CHCl_3 , CDCl_3 et CHBr_3 , utilisant les valeurs trouvées dans la littérature pour les termes de polarisabilité. L'accord entre valeurs expérimentales et valeurs calculées est bon pour les vibrations de valence, mais non pour les vibrations de déformation ; ce résultat rejoint donc le précédent. Citons encore les travaux de D.A. LONG, A.M.S. MATTERSON et L.A. WOODWARD sur le néopentane liquide (13) et de A.M.S. MATTERSON et L.A. WOODWARD sur le néopentane gazeux (14). Ces auteurs ont mesuré les intensités relatives des raies de type A_1 ; les valeurs trouvées sont sensiblement les mêmes dans les deux états physiques ; la variation de polarisabilité de la liaison C - H au cours de la vibration "parapluie" des groupements méthyles est très faible et la relation (25) serait appliquée dans ce cas-là.

En conclusion, on peut dire que dans les expériences, trop rares encore, qui ont été faites pour vérifier la théorie de WOLKENSTEIN, on trouve en général que les intensités s'expliquent assez bien en supposant l'existence de polarisabilités dérivées de liaison, à condition de tenir compte non seulement des dérivées par rapport à la distance interatomique, mais encore par rapport aux angles de liaison.

LE CAS DE CYANURES COMPLEXES.

Nous avons vu que les chlorométhanés constituaient une série particulièrement bien choisie pour ce genre d'études. Il est un autre ensemble de composés où la théorie des polarisabilités dérivées de liaison peut être aisément vérifiée ; il s'agit des complexes de coordination. On sait que dans les spectres de ces corps, on trouve d'une part des raies caractéristiques du groupement complexant et d'autre part des raies qui

correspondent, en première approximation, aux déplacements des groupements complexants dans leur ensemble par rapport à l'atome métallique central. Cette classification correspond à une réalité physique : les constantes de force des liaisons de coordination sont souvent plus faibles que celles des liaisons du groupement complexant lui même ; il s'ensuit que les fréquences des vibrations qui affectent les groupements ne dépendent pas beaucoup de la nature de l'atome métallique central. Ayant donc fait, entre les différentes vibrations, cette distinction qui n'est pas arbitraire, il devient possible de comparer les intensités des raies du groupement complexant dans tous les complexes qui le contiennent. De plus, il est évident que, selon la théorie, les intensités doivent dépendre de l'orientation relative des liaisons, donc de la configuration géométrique du complexe ; on pourra obtenir des informations expérimentales particulièrement riches. On peut remarquer enfin que, si la théorie s'appliquait à ces corps, les données d'intensité constitueraient en retour une information supplémentaire pour déterminer la configuration géométrique lorsque la méthode de dénombrement et de classification des raies s'avère insuffisante.

C'est dans cet esprit que nous avons d'abord cherché à voir dans quelle mesure l'hypothèse de WOLKENSTEIN se vérifiait dans une série de complexes ; nous avons choisi les cyanures complexes pour plusieurs raisons :

Le groupement complexant y est le plus simple possible.

Le nombre des cyanures complexes connus est grand ; il en existe dans toutes les configurations.

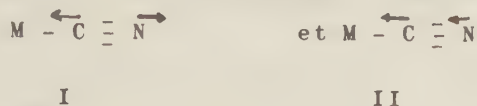
Les spectres de ces corps ont été largement étudiés et il n'y a pas d'ambiguïté sur les attributions des raies.

Répetons que nous n'avons étudié que des raies provenant de vibration de valence ; c'est en effet pour ces vibrations que l'expérience avait le mieux confirmé la théorie dans les travaux précédents.

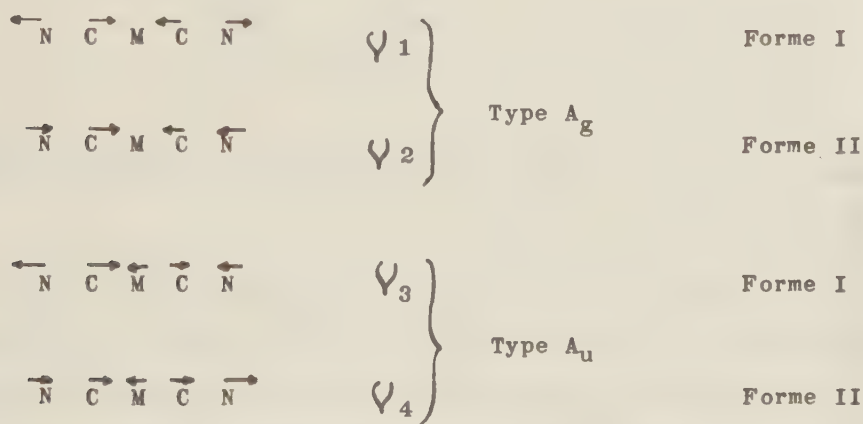
Précisons que nous avons opéré sur des solutions aqueuses. Les cyanures complexes étudiés étaient des molécules ou des anions appartenant aux configurations suivantes : $M(CN)_2$ linéaires, $M(CN)_4$ tétraédriques et $M(CN)_4$ carrés. Les anions du type $M(CN)_6$ sont pour la plupart colorés et absorbent la raie 4358 Å du mercure choisie comme raie excitatrice ; ceux qui pouvaient être étudiés n'étaient pas assez nombreux pour que les résultats forment un ensemble intéressant ; c'est pourquoi nous les avons négligés.

Nous allons montrer maintenant comment se présente le problème et par quelles expériences on pourra vérifier la théorie de WOLKENSTEIN. Considérons l'ensemble constitué par les trois atomes $M - C \equiv N$. Dans tous les types de vibration où les atomes C et N

possèdent un degré de liberté suivant l'axe des liaisons, types dont le nombre dépend de la configuration géométrique du complexe, on trouve toujours deux vibrations de valence représentées par :



Nous retrouvons la vibration du groupement complexant (I) et la vibration de complexe (II). Dans le cas le plus simple des $\text{M}(\text{CN})_2$ linéaires, les vibrations de valence seront les suivantes :



Pour ψ_1 et ψ_2 , actives en diffusion, on remarque expérimentalement que l'intensité de la deuxième est négligeable devant celle de la première, quelle que soit la nature de M (Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} , Hg^{II}). Cette remarque est générale : dans tous les spectres des complexes que nous avons étudiés, sauf peut être pour $\text{Au}(\text{CN})_4^-$, les intensités des raies correspondant aux vibrations de la forme II sont toujours négligeables devant les autres, à tel point que ces raies n'ont pas été mises en évidence dans tous les cas. Nous pouvons donc écrire que les intensités de ces raies sont nulles. Ce fait expérimental va nous permettre une simplification importante.

Dans les vibrations de la forme II, en première approximation, seule la distance M - C varie et on pourrait dire que la variation de la distance M - C n'entraîne pas de variation de polarisabilité. Mais on peut traiter le problème en toute rigueur. Les vibrations ψ_1 et ψ_2 sont symétriques par rapport à l'atome M et il suffit de considérer un seul couple de liaisons M - C et C $\equiv$ N ; rapportons donc un groupement M - C $\equiv$ N à un trièdre de référence (Figure 2). On peut calculer les coefficients d'un tenseur dérivé de polarisabilité pour ce groupement, d'après la formule (32) pour la vibration ψ_2 .

On trouve le tenseur suivant :

$$\begin{vmatrix} B_{12} e_{1\perp} + B_{22} e_{2\perp} & 0 & 0 \\ 0 & B_{12} e_{1\perp} + B_{22} e_{2\perp} & 0 \\ 0 & 0 & B_{12} e_{1\parallel} + B_{22} e_{2\parallel} \end{vmatrix}$$

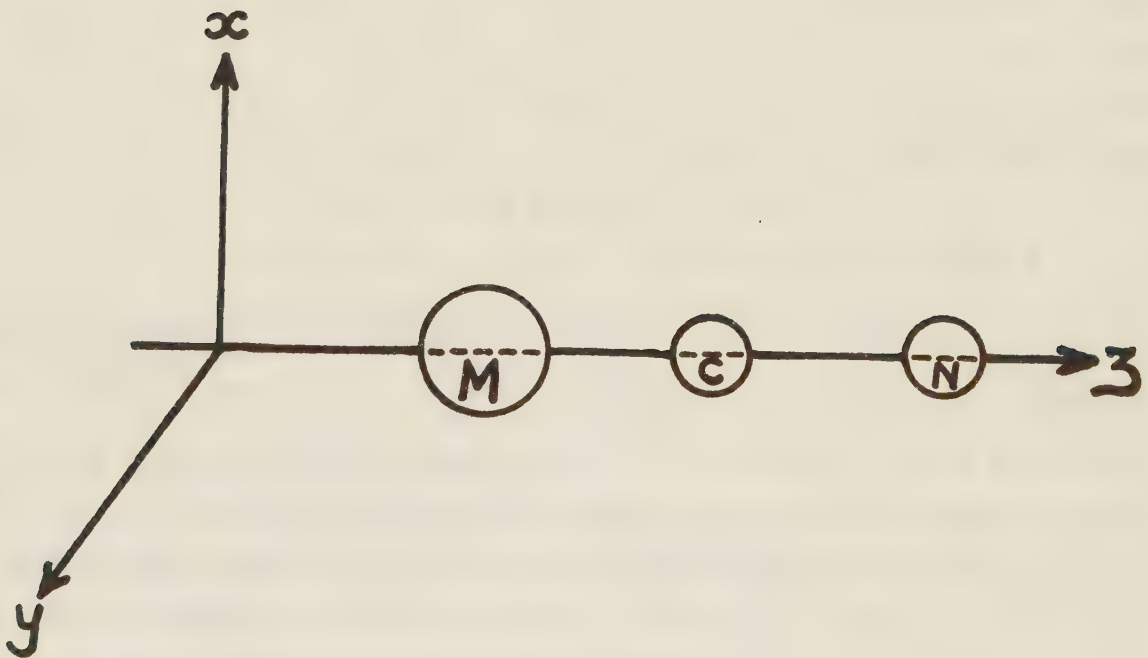


Figure 2

Le premier indice des B et celui des e se rapportent à la liaison considérée (1 pour la liaison M - C et 2 pour la liaison C $\equiv$ N). Le deuxième indice des B, ici égal à 2, rappelle qu'il s'agit de la vibration fondamentale ν_2 .

Puisque les intensités correspondantes sont nulles, on peut écrire que la trace du tenseur et l'anisotropie sont nulles :

$$\begin{aligned} B_{12} (2 e_{1\perp} + e_{1\parallel}) + B_{22} (2 e_{2\perp} + e_{2\parallel}) &= 0 \\ B_{12} (e_{1\perp} - e_{1\parallel}) + B_{22} (e_{2\perp} - e_{2\parallel}) &= 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Système qui conduit à :

$$\frac{e_{1\perp}}{e_{2\perp}} = \frac{e_{1\parallel}}{e_{2\parallel}} = - \frac{B_{22}}{B_{12}} \quad (34)$$

D'après la relation (29), on voit que :

$$\frac{B_{22}}{B_{12}} = - \frac{\Delta r_{22}}{\Delta r_{12}}$$

Puisque dans la vibration ν_2 , c'est surtout la distance M - C qui varie, le rapport : $\Delta r_{22} / \Delta r_{12}$ doit être faible. On peut le calculer si on connaît les fréquences des vibrations des formes I et II et si on admet que le champ de force est purement valentiel ; nous verrons que cette approximation est suffisante pour l'étude que nous poursuivons. Nous avons fait le calcul pour les complexes de type M (CN)₂ dont les fréquences se trouvent dans la littérature (15) (16) (17) (18). On trouvera les résultats dans le tableau I.

	Ag (CN) ₂ ⁻	Au (CN) ₂ ⁻	Hg (CN) ₂
ν_1 (cm ⁻¹)	2146	2160	2196
ν_2	360	452	414
$\frac{B_{22}}{B_{12}}$	0,068	0,112	0,088
$1 - (B_{11}/B_{21} \times B_{22}/B_{12})$	1,038	1,063	1,049
P	1	1,023	0,987

Tableau I

Ainsi les coefficients de polarisabilité dérivée des différentes liaisons M - C seraient environ 10 fois plus petits que ceux de la liaison C $\equiv$ N.

Enfin, on voit aussi que, d'après (34),

$$\frac{e_{1\perp}}{e_{1\parallel}} - \frac{e_{2\perp}}{e_{2\parallel}} \quad (35)$$

Ces résultats, valables dans tous les cas où les intensités des raies issues des vibrations de la forme II sont négligeables devant les autres, vont être utilisés dans le calcul des intensités des raies C $\equiv$ N actives en diffusion, dans les trois types de complexes que nous avons étudiés.

TYPE M (CN)₂ LINEAIRE

Nous avons déjà décrit les vibrations fondamentales de ces complexes. Nous rapportons la molécule à un trièdre défini selon la figure 2.

Le tenseur dérivé de polarisabilité pour la vibration ν_1 , calculé selon la relation (32), est égal à :

$$\begin{vmatrix} 2(B_{11} e_{1\perp} + B_{21} e_{2\perp}) & 0 & 0 \\ 0 & 2(B_{11} e_{1\perp} + B_{21} e_{2\perp}) & 0 \\ 0 & 0 & 2(B_{11} e_{1\parallel} + B_{21} e_{2\parallel}) \end{vmatrix}$$

Dans les coefficients non nuls, on peut remplacer $e_{1\parallel}$ et $e_{1\perp}$ par leur valeur en fonction de $e_{2\parallel}$ et $e_{2\perp}$, d'après (34), et mettre en facteur la quantité :

$$2B_{21} \left(1 - \frac{B_{11}}{B_{21}} - \frac{B_{22}}{B_{12}} \right) \quad \text{On obtient :}$$

$$2 B_{21} \left(1 - \frac{B_{11}}{B_{21}} - \frac{B_{22}}{B_{12}} \right) \begin{vmatrix} e_{2\perp} & 0 & 0 \\ 0 & e_{2\perp} & 0 \\ 0 & 0 & e_{2\parallel} \end{vmatrix}$$

Si on n'avait tenu compte que des variations de polarisabilité dues à la variation de ν C $\equiv$ N le tenseur obtenu eût été :

$$2 B_{21} \begin{vmatrix} e_{2\perp} & 0 & 0 \\ 0 & e_{2\perp} & 0 \\ 0 & 0 & e_{2\parallel} \end{vmatrix}$$

Le terme $(1 - \frac{B_{11}}{B_{21}} - \frac{B_{22}}{B_{12}})$ qui apparaît dans le calcul rigoureux est toujours voisin de l'unité (voir tableau I). Ce n'est qu'un terme correctif, ce qui justifie l'emploi d'un champ de force approximatif pour le calcul des B.

L'intensité de la raie ν_1 , sera égale, d'après (19) à :

$$I(\nu_1) = K m I_0 (\nu_0 - \nu_1)^4 \frac{1}{1 + e^{-h\nu_1/kT}} \left[2 B_{21} \left(1 - \frac{B_{11}}{B_{21}} - \frac{B_{22}}{B_{12}} \right) \right]^2 \left[5 (e_{2\parallel} + 2 e_{2\perp})^2 + 13 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2 \right] \quad (36)$$

D'un complexe à un autre, seule la quantité :

$$P = (\nu_0 - \nu_1)^4 \frac{1}{1 + e^{-h\nu_1/kT}} \left[2 B_{21} \left(1 - \frac{B_{11}}{B_{21}} - \frac{B_{22}}{B_{12}} \right) \right]^2 \text{ varie.}$$

Nous avons calculé cette quantité P pour les trois complexes dans une échelle arbitraire, en faisant P = 1 pour $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (Voir tableau I). On voit que l'intensité de la raie ν_1 doit être sensiblement la même pour les trois complexes, si l'hypothèse de WOLKENSTEIN est vérifiée.

Enfin, pour le facteur de dépolarisation de ν_1 , on obtient, en toute rigueur, quel que soit le complexe :

$$P_n = \frac{6 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2}{5 (e_{2\parallel} + 2 e_{2\perp})^2 + 7 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2} = \frac{2 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2}{4 e_{2\parallel}^2 + 9 e_{2\perp}^2 + 2 e_{2\parallel} e_{2\perp}} \quad (37)$$

En résumé, selon l'hypothèse de WOLKENSTEIN,

1- Le calcul montre qu'en première approximation, on peut ne tenir compte que des variations de polarisabilité de la liaison $\text{C} \equiv \text{N}$, dans les vibrations du groupement CN.

2- Le calcul rigoureux conduit à des valeurs très voisines pour l'intensité de la raie ν_1 dans les trois cas étudiés, et cela en dépit de différences importantes des fréquences ν_2 , donc des données mécaniques du problème.

3- Le facteur de dépolarisation doit être le même pour la raie ν_1 dans les trois cas.

TYPE M (CN)₄ TETRAEDRIQUE.

Pour les complexes de ce type, il ne saurait être question de faire une analyse vibrationnelle, même approximative, car les fréquences des vibrations de la forme II ne sont pas connues dans tous les cas. Mais nous pouvons utiliser les points 1 et 2 de notre précédente conclusion.

Les vibrations fondamentales des complexes de ce type ont été décrites (19). Les vibrations de valence actives en diffusion sont données dans la figure 3.

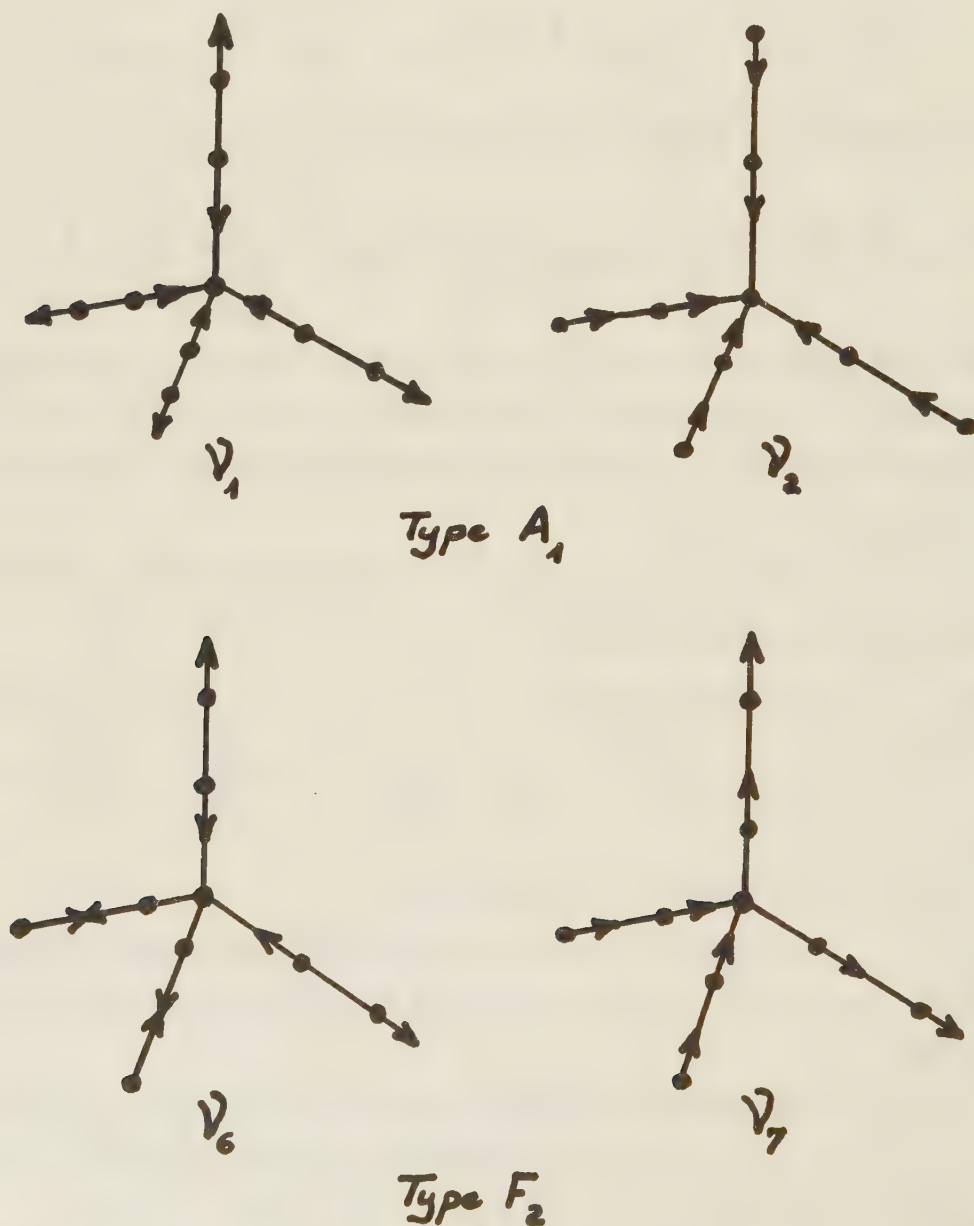


Figure 3.

Parmi les vibrations de la forme I (ψ_1 et ψ_6), la première de type A_1 , selon la notation de PLACZECK, est totalement symétrique et, comme le groupe T_d auquel appartient la molécule est un groupe régulier, la raie correspondante est totalement polarisée ; la deuxième, ψ_6 , de type F_2 , est triplement dégénérée et donne naissance à une raie dépolarisée. Les facteurs de dépolarisation ne sont donc pas intéressants pour le point de vue qui nous occupe. En revanche, le rapport des intensités de ces deux raies dans un spectre peut être considéré pour vérifier l'hypothèse de WOLKENSTEIN.

Le trièdre moléculaire choisi est constitué par les axes inverses d'ordre 4 du tétraèdre. (Figure 4).

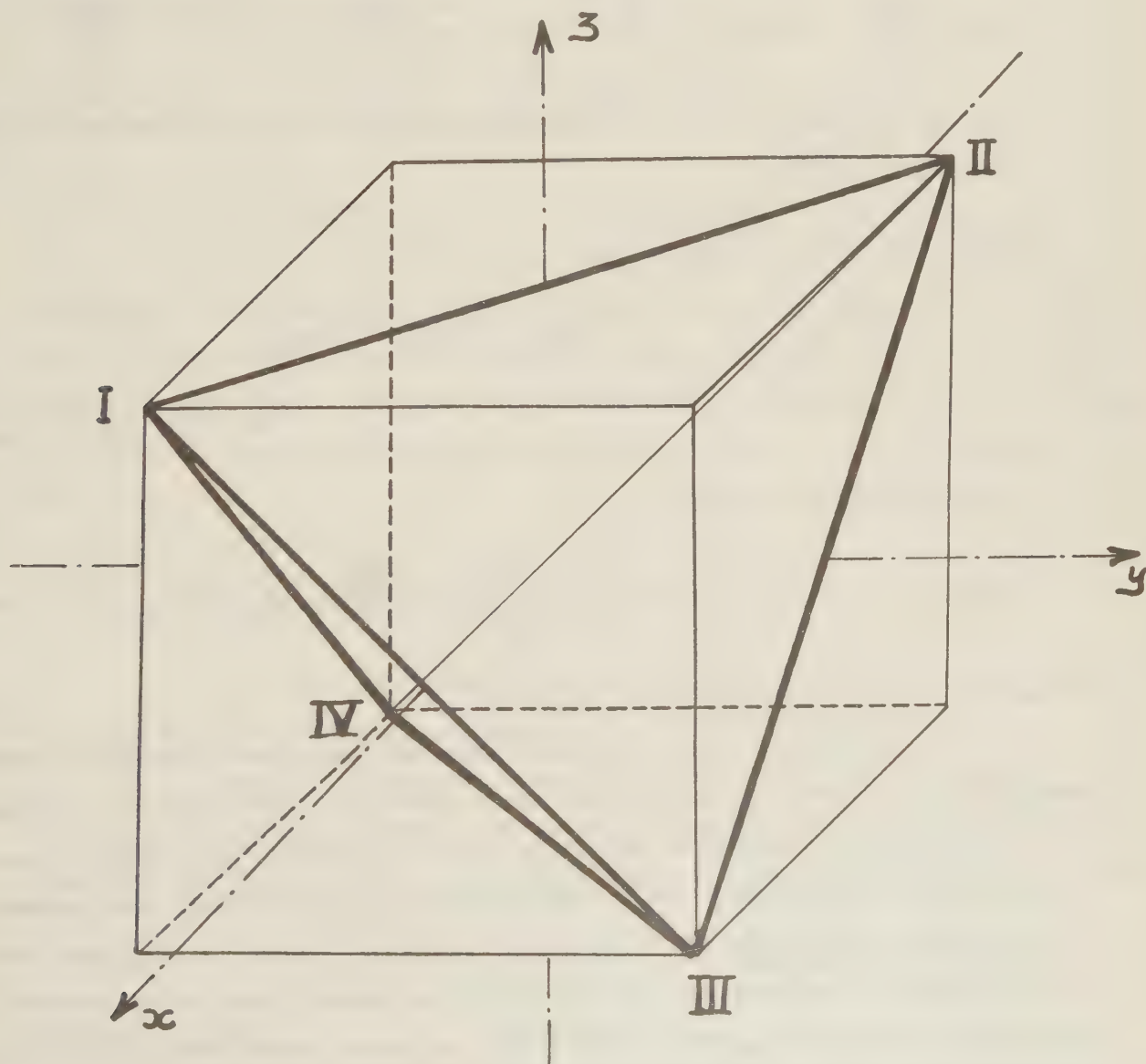


Figure 4.

Pour ce cas, moins simple que le précédent du point de vue géométrique, nous donnerons quelques détails. Les quatre groupes de liaisons $M - C \equiv N$ sont situés dans des directions différentes et sont notés I, II, III, et IV. Les cosinus directeurs qui interviennent dans la formule (32) sont les suivants :

$$\begin{aligned} (I, x) &= \frac{\sqrt{3}}{3} & (II, x) &= -\frac{\sqrt{3}}{3} & (III, x) &= \frac{\sqrt{3}}{3} & (IV, x) &= -\frac{\sqrt{3}}{3} \\ (I, y) &= -\frac{\sqrt{3}}{3} & (II, y) &= \frac{\sqrt{3}}{3} & (III, y) &= \frac{\sqrt{3}}{3} & (IV, y) &= -\frac{\sqrt{3}}{3} \\ (I, z) &= \frac{\sqrt{3}}{3} & (II, z) &= \frac{\sqrt{3}}{3} & (III, z) &= -\frac{\sqrt{3}}{3} & (IV, z) &= -\frac{\sqrt{3}}{3} \end{aligned}$$

Si l'on ne tient compte que de la liaison $C \equiv N$, le tenseur dérivé de polarisabilité pour la vibration ν_1 s'écrit :

$$\begin{vmatrix} B_{21} & \frac{4}{3} (e_{2\parallel} + 2 e_{2\perp}) & 0 & 0 \\ 0 & B_{21} & \frac{4}{3} (e_{2\parallel} + 2 e_{2\perp}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{21} \frac{4}{3} (e_{2\parallel} + 2 e_{2\perp}) \end{vmatrix}$$

Et l'intensité de la raie sera :

$$I(\nu_1) = K m I_0 (\nu_0 - \nu_1)^4 \frac{1}{1 + e^{-h\nu_1/kT}} B_{21}^2 \times 80 (e_{2\parallel} + 2 e_{2\perp})^2 \quad (38)$$

intensité contenue entièrement dans le spectre I.

La vibration E_2 est triplement dégénérée ; nous pouvons calculer le tenseur correspondant à une des vibrations composantes, l'intensité correspondante et multiplier par 3 pour obtenir l'intensité de la raie. Prenons, par exemple, la composante où les vibrations dans les groupements I et II d'une part, III et IV d'autre part sont respectivement en phase. La direction Oz est alors privilégiée et cela doit se retrouver dans la forme du tenseur. Remarquons que, dans les calculs précédents, nous n'avons considéré que des coefficients B_{11} et B_{21} de la matrice $\|B\|$; le premier indice aurait dû prendre toutes les valeurs jusqu'à un nombre égal au nombre total de liaisons, mais les B_{n1} étaient les mêmes par raison de symétrie, d'une part pour toutes les liaisons $M - C$, d'autre part

pour toutes les liaisons C $\equiv$ N. Ici, on peut continuer à ne considérer qu'un coefficient B_{n6} par type de liaison, à condition de l'affecter de signes différents pour les groupes où les mouvements sont en opposition de phase. Le calcul donne alors le tenseur suivant :

$$\begin{vmatrix} 0 & B_{26} \frac{4}{3} (e_{2\parallel} - e_{2\perp}) & 0 \\ B_{26} \frac{4}{3} (e_{2\parallel} - e_{2\perp}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

L'intensité de la raie ν_6 sera :

$$I(\nu_6) \sim I_0 (\nu_0 - \nu_6)^4 \frac{1}{1 + e^{-h\nu_6/kT}} B_{26}^2 \times 208 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2 \quad (39)$$

dont les 7/13 seront dans le spectre I et les 6/13 dans le spectre i.

Dans un même complexe, les fréquences ν_1 et ν_6 sont très voisines : l'écart maximum observé est de 18 cm^{-1} pour $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$; les termes où intervient la fréquence sont donc pratiquement égaux. Les termes B_{21} et B_{26} ne différeraient que si on choisissait un champ de force tenant compte des interactions des atomes non liés ; ils sont égaux si on prend un champ de force purement valentiel. Moyennant ces deux approximations on peut écrire :

$$\frac{I(\nu_6)}{I(\nu_1)} = 2,6 \frac{(e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2}{(e_{2\parallel} + 2e_{2\perp})^2} \quad (40)$$

Le rapport des intensités de ces deux raies dans un même spectre ne dépendrait pas de la nature de l'atome central.

Quant au rapport des intensités de la raie ν_1 ou de la raie ν_6 dans les différents spectres, il ne saurait être très différent de l'unité, car les différentes quantités $(\nu_0 - \nu_1)^4 \frac{1}{1 + e^{-h\nu_1/kT}} B_{21}^2$ ne devraient pas varier beaucoup d'un complexe

à un autre, si on se rappelle ce qui a été établi rigoureusement pour les $\text{M}(\text{CN})_2$.

TYPE $\text{M}(\text{CN})_4$ PLAN.

La description des vibrations fondamentales de ces édifices est aussi donnée dans la référence (19). Les vibrations de valence sont représentées sur la figure 5.

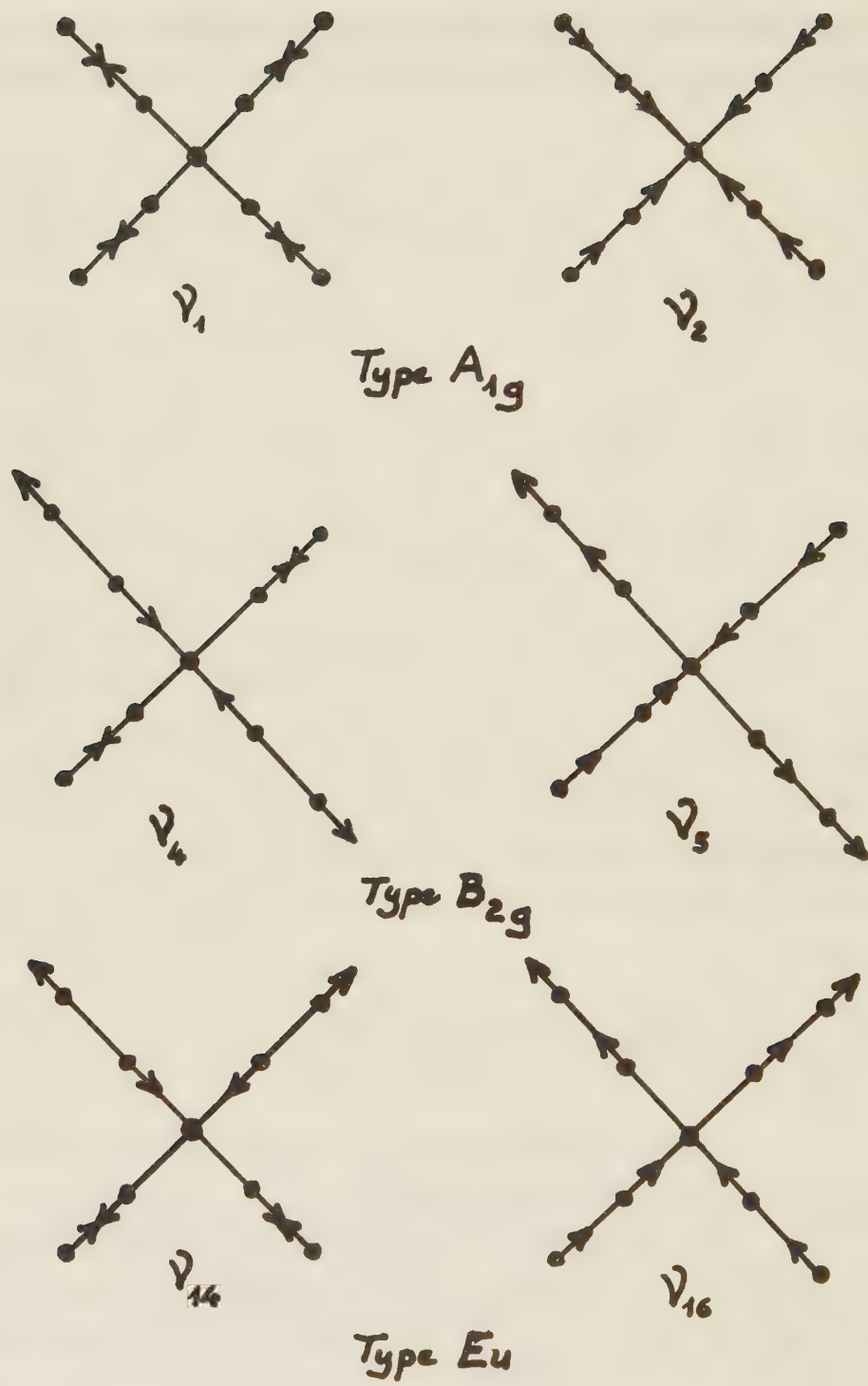


Figure 5.

Les deux vibrations A_{1g} sont totalement symétriques, mais comme le groupe D_{4h} auquel appartiennent ces édifices moléculaires n'est pas régulier, les facteurs de dépolarisation des raies correspondantes seront compris entre 0 et 6/7. Les vibrations B_{2g} sont antisymétriques par rapport à l'axe d'ordre 4 et les raies correspondantes seront dépolarisées ($\rho = \frac{6}{7}$).

Le trièdre moléculaire est défini selon la figure 7. Pour la vibration ν_1 le tenseur dérivé s'écrit :

$$\begin{vmatrix} 2 B_{21} (e_{2\perp} + e_{2\parallel}) & 0 & 0 \\ 0 & 2 B_{21} (e_{2\perp} + e_{2\parallel}) & 0 \\ 0 & 0 & 4 B_{21} e_{2\perp} \end{vmatrix}$$

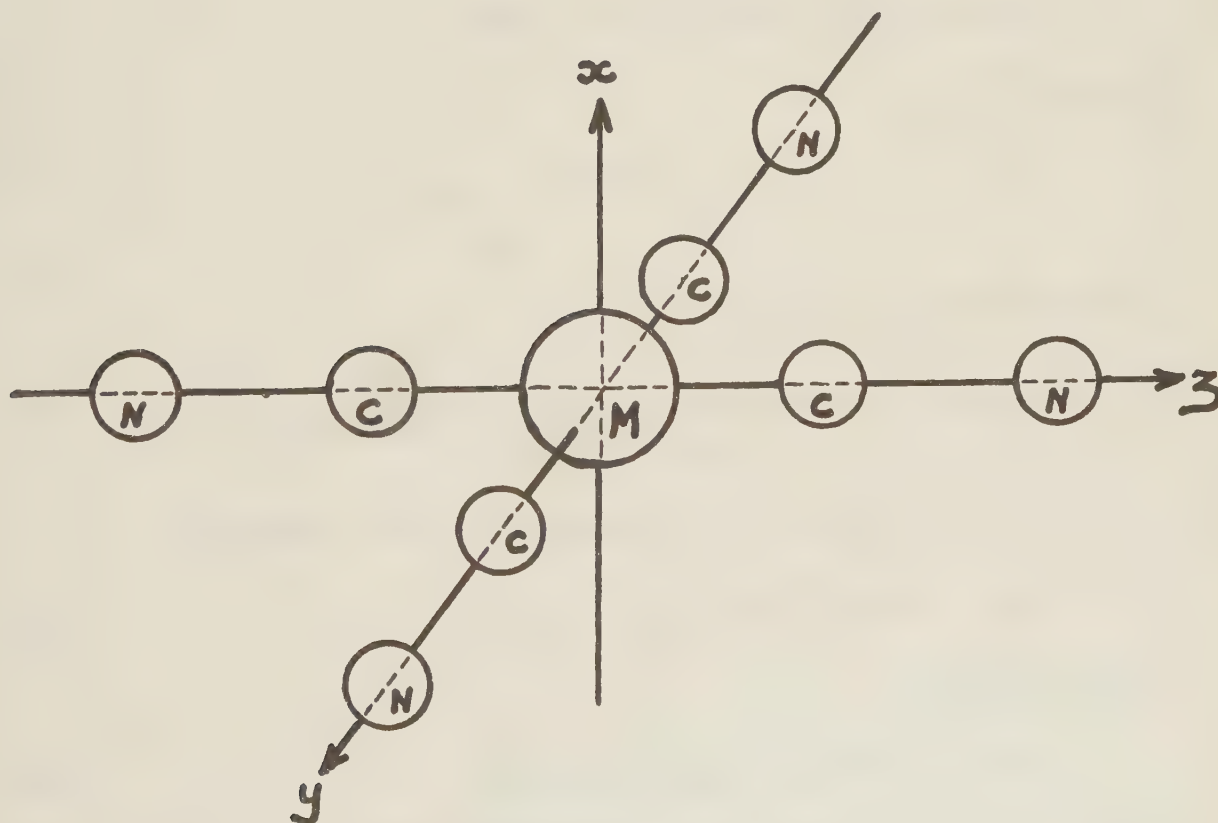


Figure 6

L'intensité de la raie sera :

$$I_{\text{totale}}(\nu_1) = K m I_0 (\nu_0 - \nu_1)^4 \frac{1}{1 + e^{-h\nu_1/kT}} B_{21}^2 \left[80 (e_{2\parallel} + 2e_{2\perp})^2 + 52 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2 \right] \quad (41)$$

Cette intensité totale se décompose de la façon suivante. Dans le spectre I,

$$I(\nu_1) = K' B_{21}^2 \left[80 (e_{2\parallel} + 2e_{2\perp})^2 + 28 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2 \right] \quad (42)$$

et dans le spectre i,

$$i(\nu_1) = K' B_{21}^2 \left[24 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2 \right] \quad (43)$$

où les termes dépendant de la fréquence ont été intégrés à la constante. Le facteur de dépolarisation sera encore le même pour toutes les raies ν_1 des $M(CN)_4$ plans et égal à :

$$\rho_n = \frac{2 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2}{9 e_{2\parallel}^2 + 29 e_{2\perp}^2 + 66 e_{2\parallel} e_{2\perp}}$$

Pour la vibration ν_4 , le tenseur dérivé s'écrit :

$$\begin{vmatrix} 2 B_{24} (e_{2\parallel} - e_{2\perp}) & 0 & 0 \\ 0 & -2 B_{24} (e_{2\parallel} - e_{2\perp}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

L'intensité de la raie ν_4 sera :

$$I_{\text{totale}}(\nu_4) = K m I_0 (\nu_0 - \nu_4)^4 \frac{1}{1 + e^{-h\nu_4/kT}} B_{24}^2 \left[156 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2 \right] \quad (44)$$

intensité qui se décompose de la façon suivante. Dans le spectre I,

$$I(\nu_4) = K' B_{24}^2 \left[84 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2 \right] \quad (45)$$

et dans le spectre i,

$$i(\nu_4) = K' B_{24}^2 \left[72 (e_{2\parallel} - e_{2\perp})^2 \right] \quad (46)$$

En rapprochant les relations (43) et (46) on voit que :

$$i(\nu_4) = 3 i(\nu_1) \quad (47)$$

si l'on ne tient pas compte des différences entre les termes qui contiennent la fréquence

et si l'on admet que, en valeur absolue, $B_{21} = B_{24}$. La discussion de ces approximations est la même que celle qui a été faite pour établir la relation (40).

Remarquons enfin que toutes les relations établies précédemment permettent de vérifier si les coefficients $e_{2\parallel}$ et $e_{2\perp}$ se conservent d'une molécule à l'autre.

La relation (47) permet de vérifier si ces coefficients se conservent au cours de vibrations différentes dans une même molécule.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) J.P. MATHIEU - Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux.
Herman. Paris. 1945.
- (2) G. PLACZEK - Handbuch der Radiologie VI (2) p. 295. Leipzig. 1934.
- (3) L.A. WOODWARD et D.A. LONG.- Trans. Faraday Soc. (1949) 45 , 1131.
- (4) D.A. LONG - Proc. Roy. Soc. (1953) A 217 , 203.
- (5) M.B. WOLKENSTEIN - Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. (1941) 32 , 185.
- (6) T. YOSHINO et H.J. BERNSTEIN Proc. of. the Inst. of Petr. Hydroc. Research -
Group. Confer. on Molécular Spectroscopy. p. 141. Pergamon Press. Londres 1959.
- (7) T. YOSHINO et M.J. BERNSTEIN - J. Mol. Spect. (1958) 2 , 213.
- (8) D.A. LONG, D.C. MILNER et A.G. THOMAS - Proc. Roy. Soc. (1956) A 237 , 197.
- (9) M. WOLKENSTEIN et M. ELIASHEVICH - Acta Physicoch. U.R.S.S. (1945) 20 , 525.
- (10) H.L. WELSH, M.F. CRAWFORD, T.R. THOMAS et G.R. LOVE - Canad. J. Phys. (1952) 30,
577.
- (11) S. FERIGLE et A. WEBER - Canad. J. Phys. (1954) 32 , 799.
- (12) A. WEBER et S. FERIGLE - J. chem. Phys. (1955) 23 , 2207.
- (13) D.A. LONG, A.H.S. MATTERSON et L.A. WOODWARD - Proc. Roy. Soc. (1954) A 224 , 33.
- (14) A.H.S. MATTERSON et L.A. WOODWARD - Proc. Roy. Soc. (1955) A 231 , 514.
- (15) L.H. JONES - J. chem. Phys. (1957) 26 , 1578.
- (16) L.H. JONES - J. chem. Phys. (1957) 27 , 468.
- (17) L.H. JONES - J. chem. Phys. (1957) 27 , 665.
- (18) H. POULET et J.P. MATHIEU - C.R. Acad. Sci. (1959) 248 , 2079.
- (19) J.P. MATHIEU - J. inorg. and nuclear Chem. (1958) 8 , 33.

Chapitre II

METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons établi un certain nombre de relations, soit entre les intensités des raies d'un même spectre, soit entre les intensités de raies de spectres différents, relations qui, dans ce cas, sont des égalités. Pour les premières, la mesure qui permet de les vérifier peut être toujours ramenée à celle d'un facteur de dépolarisation ; nous avons donc cherché à effectuer de telles mesures avec la plus grande précision possible. Quant aux comparaisons d'intensité dans différents spectres, elles sont plus délicates puisqu'elles réclament des éclairagements constants et reproductibles, et une méthode fidèle de mesure des énergies lumineuses ; nous avons effectué quelques mesures de ce genre, mais la précision en était assez limitée. C'est donc la mesure des facteurs de dépolarisation sur laquelle nous insisterons.

A l'heure actuelle, les mesures précises d'intensité lumineuse se font à l'aide de cellules photoélectriques ou de photomultiplicateurs quand il s'agit de faibles intensités ; on trouve effectivement dans le commerce des spectromètres électroniques qui permettent d'obtenir dans un temps relativement court les fréquences et les intensités relatives des raies d'un spectre Raman. Ces montages comprennent, schématiquement, une source composée de plusieurs lampes disposées symétriquement autour d'un tube contenant le fluide à étudier, un système dispersif, un photomultiplicateur, un amplificateur et un enregistreur. En dépit de la symétrie de la source, ils permettent la mesure du facteur de dépolarisation par la méthode d'EDSALL et WILSON (1). Mais alors l'intensité de la lumière incidente est réduite de plus de moitié. Ces appareils conviennent bien pour l'étude des produits purs. Mais lorsqu'on étudie des corps en solution, les intensités Raman qui, tou-

tes choses égales d'ailleurs, sont proportionnelles au nombre de vibreurs par unité de volume, sont généralement beaucoup plus faibles. A titre d'exemple, notons qu'un litre de $C Cl_4$ liquide contient 10,4 moles et qu'un litre d'une solution saturée de $Hg(CN)_2$ à la température ordinaire ne contient que 0,40 mole soit 26 fois moins. Pour obtenir le spectre Raman de telles solutions avec un appareil électronique de performances moyennes, on est amené à utiliser une très forte amplification et à augmenter la tension d'utilisation du photomultiplicateur. Dans ces conditions, le bruit de fond devient important et la reproductibilité douteuse ; il ne saurait être question d'adjoindre le montage d'EDSALL et WILSON qui diminuerait encore les énergies lumineuses mises en jeu. On peut, certes, réaliser des montages photoélectriques comprenant une source lumineuse très intense (arc de Toronto par exemple) et une partie électronique particulièrement soignée de telle sorte, que le rapport bruit de fond/signal pour une raie Raman prise comme référence soit très intéressant. Certains auteurs ont même décrit des montages à photomultiplicateur permettant la spectrographie Raman des gaz (2). Mais ces réalisations constituent à elles seules un travail très important (3). Ayant à résoudre un problème bien limité, dans un domaine très peu étudié, si bien qu'il était difficile de préjuger de l'intérêt des résultats, C'est pourquoi nous nous sommes servis d'un montage utilisant la plaque photographique comme récepteur d'énergie.

DESCRIPTION SOMMAIRE DU MONTAGE ET DE LA METHODE DE MESURE DE ρ .

Le montage est voisin, dans son principe, du premier montage conçu pour mesurer le facteur de dépolarisation des raies Raman (4). La source est un brûleur à vapeur de mercure dont l'image est formée au moyen du condensateur C au sein de l'échantillon contenu dans une cuve à faces parallèles. La lumière traverse au préalable deux cuves à faces parallèles contenant les liquides utilisés comme filtres. La lumière diffusée à 90° de l'axe du système précédent est reprise par une lentille L_1 et concentrée sur une fente à hauteur variable F_1 . Cette fente est au foyer d'une lentille L_2 munie d'un diaphragme D. Un prisme de Wollaston, qui travaille donc en lumière parallèle, sépare les deux composantes (celle qui est comprise dans le plan de la figure, soit i , et celle qui est normale à ce plan, I), et, après focalisation par la lentille L_3 , on obtient deux images de F_1 sur la fente F_2 d'un spectrographe ; chaque image donne un spectre distinct sur la plaque et on obtient par une seule pose les spectres I et i . Entre L_3 et F_2 , dans la région où les faisceaux correspondant aux deux images sont séparés, un secteur tournant permet d'intercepter un des faisceaux. (Figure 7).

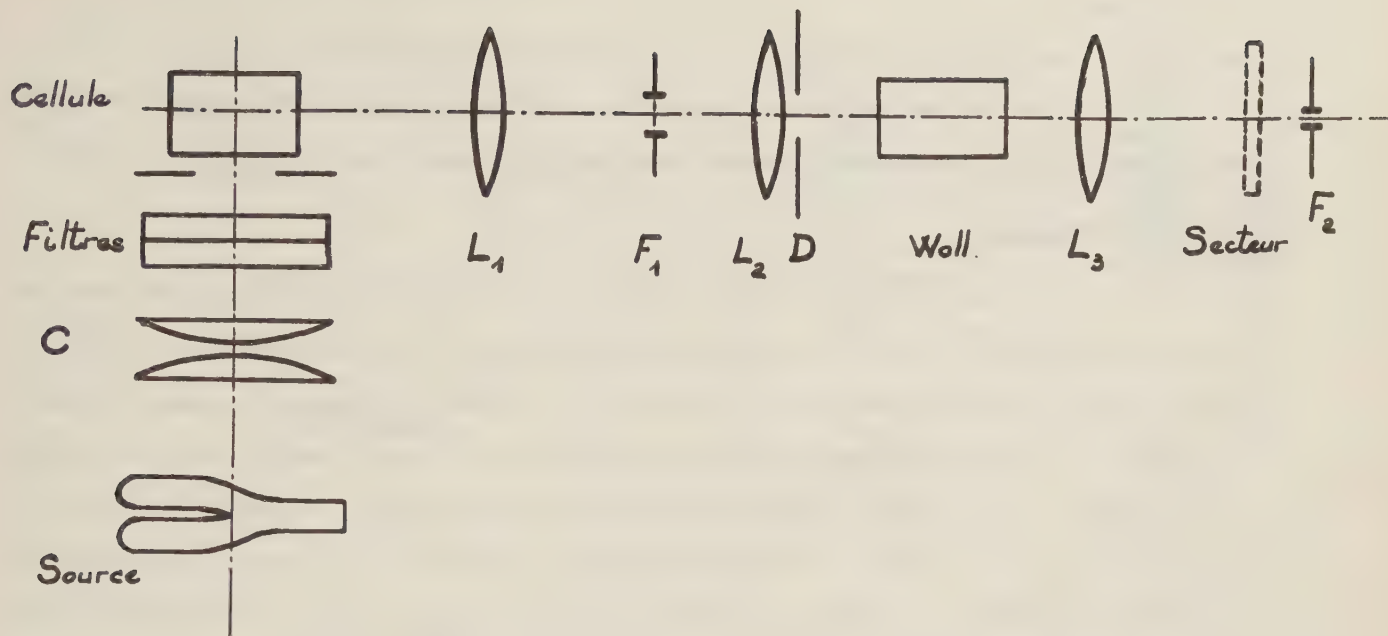


Figure 7

Schéma de l'ensemble du montage.

La méthode consiste à affaiblir la composante qui apparaît la plus intense sur la plaque sensible, jusqu'à ce que l'on observe une égalité de noircissement dans les deux spectres pour la raie étudiée. Cette composante n'est pas forcément I, car les deux vibrations ne sont pas ramenées dans un même plan, comme on le fait généralement à l'aide de lames demi-onde. Ainsi i qui correspond à une vibration se trouvant dans le plan d'incidence au cours de la traversée du train de prismes est mieux transmise que I et, selon la valeur de ρ , peut atteindre la plaque avec une plus grande intensité que I. Cela suppose que l'on a déterminé une fois pour toutes le rapport de transmission des deux vibrations dans le spectrographe. Un avantage certain est que les intensités apparentes des composantes I et i sur la plaque sont d'ordres de grandeur plus voisins que les intensités réelles pour les raies fortement polarisées et la mesure de leur rapport peut être plus précise.

Nous avons vu que, dans notre méthode de mesure de ρ , on n'observait que des égalités de noircissement sur la plaque photographique, obtenues au cours de poses simultanées. En effet, en photométrie photographique, on ne peut, en toute rigueur, que constater des égalités d'éclairement. C'est ce principe que nous avons constamment suivi,

tant dans la méthode elle-même que dans les mesures préliminaires.

Nous allons maintenant décrire les différentes parties du montage, discuter les causes d'erreur et montrer comment nous les avons soit supprimées, soit évaluées.

FAISCEAU PRIMAIRE.

La raie utilisée comme excitatrice est la raie indigo 4358 Å. Les raies de plus courte longueur d'onde (4078 et 4047 Å essentiellement) sont éliminées par une solution à 10% de nitrobenzène dans l'alcool sous 1 cm. Vers les grandes longueurs d'onde, le spectre de la source utilisée ne présentait aucune raie jusqu'à 4916 Å, mais un certain fond continu. Nous l'avons éliminé par une solution aqueuse de Rhodamine 5 G extra à 50 mg /l sous 1 cm. Ce filtre a une densité optique supérieure à 2 à partir de 4700 Å; il convient parfaitement pour étudier les raies CN qui, excitées par 4358, tombent dans cette région.

Le faisceau primaire n'est pas diaphragmé ; toute l'ouverture du condensateur (F/1) est utilisée. On verra comment on peut s'affranchir des erreurs de convergence, qui sont importantes avec une telle ouverture.

CELLULES.

La cellule contenant la solution étudiée était une cuve à faces parallèles. Nous avons été guidés dans ce choix par le souci d'obtenir un système optique parfaitement défini et reproductible sans réglages délicats, avantage important quand il s'agit de la seule partie du montage que l'on soit amené à déplacer souvent.

Pour augmenter la luminosité du montage, nous avons argenté, dans certaines cellules, les deux faces latérales non utilisées. Ainsi, les faisceaux primaire et secondaire traversent chacun deux fois le volume diffusant et l'intensité de la lumière diffusée est multipliée par le coefficient 4 environ.

PRISME DE WOLLASTON.

Formé de deux prismes de quartz de 60°, il est monté sur un cercle gradué et peut tourner autour du rayon du faisceau incident. Par une rotation de 180° autour de cet axe, on intervertit les composantes transportées par les deux faisceaux émergents et, le secteur tournant interrompra l'une ou l'autre des composantes. (Figure 8).

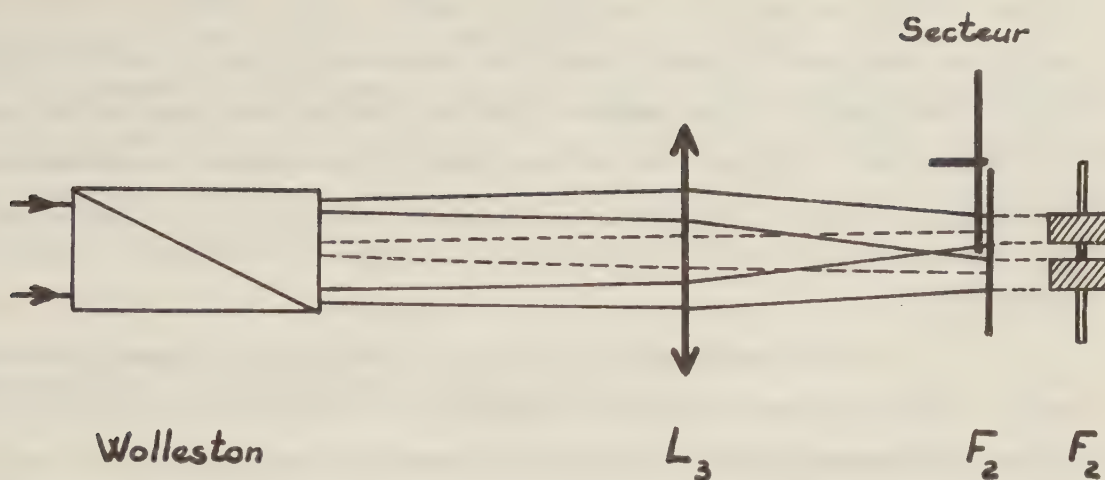


Figure 8

Nous faisons travailler le Wollaston en lumière parallèle, ce qui nécessite l'emploi d'une lentille supplémentaire et entraîne de nouvelles pertes par réflexion. On pourrait utiliser le Wollaston en lumière légèrement convergente (convergence définie par l'ouverture du faisceau admis dans le spectrographe), mais les deux images de la fente F_1 qui se forment sur F_2 ne sont alors pas parfaitement nettes et la répartition de l'éclairement dans chaque image n'est pas uniforme. On se rend compte de ce défaut en analysant transversalement au microdensimètre le cliché d'un spectre continu (Figure 9). Le flou des images apparaît beaucoup mieux qu'à l'oeil quand le facteur de contraste est élevé, ce qui était le cas dans nos expériences (3 environ).

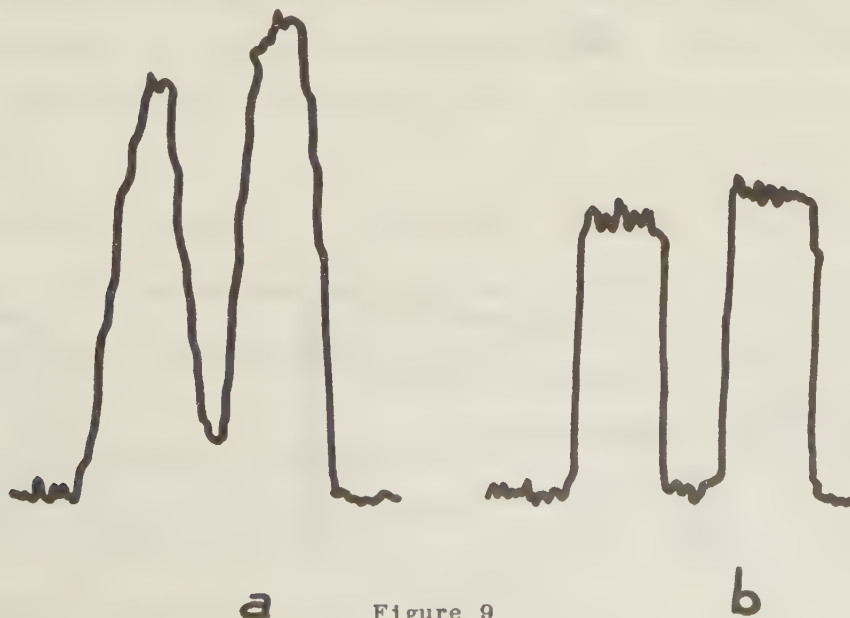


Figure 9

Lorsqu'on étudie un spectre on analyse la densité optique dans le sens longitudinal, à long d'une bande dont la largeur dépend des dimensions du spot du microdensitomètre. Dans le cas de la figure 9 a, pour comparer les densités dans les deux spectres correspondant aux deux composantes, il faudrait analyser des bandes rigoureusement correspondantes. On s'affranchira de cette cause d'erreur en utilisant le Wollaston en lumière parallèle.

DIAPHRAGME D.

Généralement, dans un montage de spectrographie Raman, on s'arrange pour que la lentille collimatrice du spectrographe soit entièrement couverte par le faisceau de lumière diffusée, c'est à dire pour que l'ouverture du faisceau admis par le spectrographe ne soit limitée que par celle de cette lentille, elle-même fixée par le constructeur. Dans notre montage, pour respecter ce principe, il faudrait que les deux faisceaux correspondant aux deux images de F_1 couvrent chacun la lentille (Figure 10). Mais alors, ce ne sont pas des parties correspondantes de chacun des faisceaux qui sont acceptées par le spectrographe. Cela peut être une source d'erreur si l'énergie lumineuse, dans le faisceau diffusé, varie en fonction de la direction.

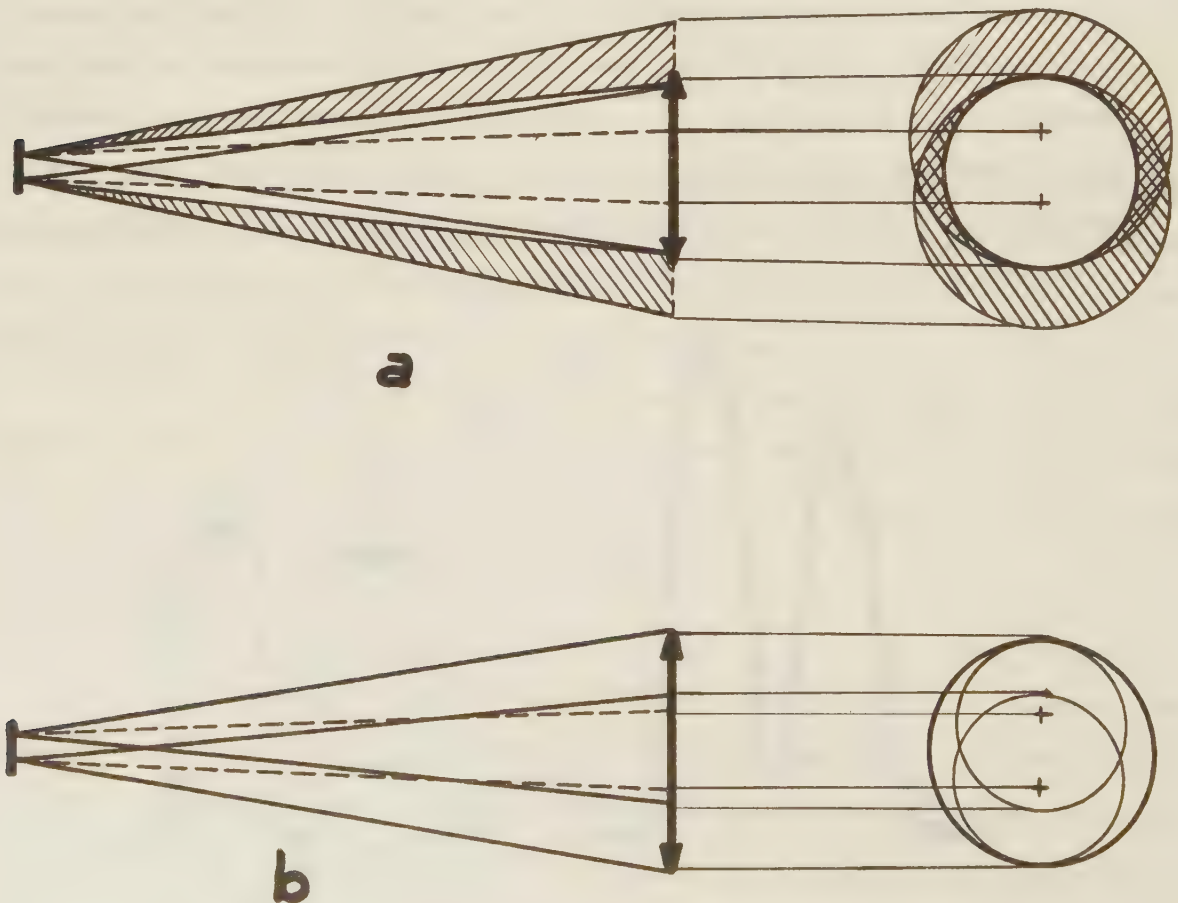


Figure 10.

Or, dans notre montage, il est probable que cette variation est rapide et dissymétrique par rapport au rayon moyen du faisceau diffusé. Pour éliminer cette cause d'erreur, il suffit de disposer un diaphragme d'ouverture avant le dédoublement par le Wollaston et de le régler de telle sorte que les faisceaux, après dédoublement ne soient plus diaphragmés. Pour conserver le maximum de luminosité, tout en remplissant la condition précédente, il faut que les sections des faisceaux sur la lentille collimatrice soient des cercles tangents à celle-ci (Figure 10 b).

SPECTROGRAPHE ET METHODES SPECTROGRAPHIQUES.

C'est un appareil fabriqué par la Société Générale d'Optique, muni de deux prismes ; l'objectif de chambre est ouvert à $F/4,7$. La dispersion linéaire est de 95 cm^{-1} au mm à 4358 Å et 113 cm^{-1} au mm à 4700 Å . Une ouverture de fente de $1/10$ de mm correspond sur la plaque à $6,6 \text{ cm}^{-1}$ à 4358 Å et à $7,8 \text{ cm}^{-1}$ à 4700 Å . Les prismes sont réglés au minimum de déviation pour 4500 Å .

L'émulsion utilisée était la "Zénith Astronomical" d'Ilford, choisie pour sa rapidité, son grain relativement fin ; elle est spécialement traitée pour que les erreurs de réciprocité soient réduites pour les faibles éclaircissements.

Pour mesurer les fréquences, un spectre de référence, celui du xénon, est porté sur chaque plaque. Le spectre Raman et le spectre de référence, analysés avec le même grandissement au microdensitomètre sont reliés par la raie 4916 Å du mercure. Les nombres d'onde des raies Raman étaient déterminés à $\pm 1 \text{ cm}$ près.

L'analyse densitométrique des clichés était faite avec un microdensitomètre VASSY (5) fabriqué par la Compagnie des Compteurs. Les performances de l'appareil qui nous a été livré avaient été étudiées(6). Ses indications en densités optiques sont reproductibles à 0,01 près, mais les fluctuations dues au grain des plaques employées sont bien supérieures

DETERMINATION DU RAPPORT DE TRANSMISSION DES DEUX COMPOSANTES.

Elle devait être faite avec une grande précision pour que l'erreur commise sur cette grandeur soit négligeable devant celles que l'on peut commettre dans les mesures proprement dites.

La méthode repose sur la loi de Malus. Dans le montage, la cellule à diffusion est remplacée par une lampe à incandescence. Une lame "Polaroid", montée sur cercle gradué, est interposée entre la source et le Wollaston. Il existe quatre orientations du "Polaroid" pour lesquelles ce dernier est "croisé" avec le Wollaston pour une composante

et "parallèle" pour l'autre . La méthode consiste à rechercher les deux orientations du "Polaroid", situées de part et d'autre d'une des précédentes, pour lesquelles les deux composantes tombent sur la plaque avec la même intensité. Si ces deux orientations correspondent aux positions α_1 et α_2 de l'index sur le cercle gradué, le rapport R de la transmission de i à celle de I est égal à $\cotg^2 \alpha$ (ou $\tg^2 \alpha$) avec $\alpha = (\alpha_2 - \alpha_1)/2$. En outre, "Polaroid" et Wollaston sont croisés lorsque l'index est sur la position $\beta = (\alpha_2 + \alpha_1)/2$. Pour déterminer les deux orientations α_1 et α_2 , on prend plusieurs clichés en faisant varier l'orientation du "Polaroid" autour de α_1 et de α_2 qui sont connues grossièrement. On mesure sur la plaque les densités optiques correspondant aux deux composantes pour chaque orientation du "Polaroid" et on porte sur un graphique leurs différences en fonction de l'angle. Les points se trouvent grossièrement alignés, bien que ni les intensités lumineuses en fonction de l'angle ni les densités optiques en fonction des intensités ne varient linéairement, car on se limite à un petit domaine de variations. Traçant la droite passant au mieux par ces points, on détermine l'orientation pour laquelle la différence de densité est nulle.

Le rapport de transmission R varie avec la longueur d'onde ; on doit donc déterminer α_1 et α_2 pour une série de longueurs d'onde ; on doit alors trouver des valeurs différentes pour $\alpha = (\alpha_1 - \alpha_2)/2$, mais toujours la même valeur pour $\beta = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$, ce qui permet de contrôler les mesures.

Bien entendu, une série de mesures analogues doit être aussi faite pour des orientations du "Polaroid" opposées aux précédentes pour tenir compte de l'erreur d'excentricité de la graduation.

Enfin, le Wollaston devant se trouver dans deux orientations différentes au cours des mesures proprement dites, selon que l'on veut intercepter I ou i par le secteur tournant, il y a lieu de répéter l'ensemble de ces mesures pour les deux orientations du Wollaston.

Dans chacune de ces quatre séries de mesures, l'écart maximum de β par rapport à sa valeur moyenne est de 7'. Cet écart est égal à l'erreur absolue maximum commise sur α , qui correspond à une erreur relative sur R de 1%. Mais comme pour chaque longueur d'onde et pour la même orientation du Wollaston, on obtient deux valeurs de α , on prend la moyenne de ces valeurs, et, en définitive l'erreur commise sur R, pour une longueur d'onde et pour une orientation du Wollaston ne doit pas dépasser 0,25% dans le cas le plus défavorable.

Les valeurs trouvées sont les suivantes :

	λ	4400 Å	4502 Å	4582 Å	4671 Å	4807 Å	4916 Å
Wollaston	α	35°59'	35°50'	35°37'	35°26'	35°12'	35°01'
à 0°	R	1,897	1,918	1,949	1,975	2,012	2,037

	α	35°52'	35°44'	35°29'	35°16'	35°04'	34°54'
Wollaston	R	1,913	1,932	1,968	2,000	2,030	2,055
à 180°							

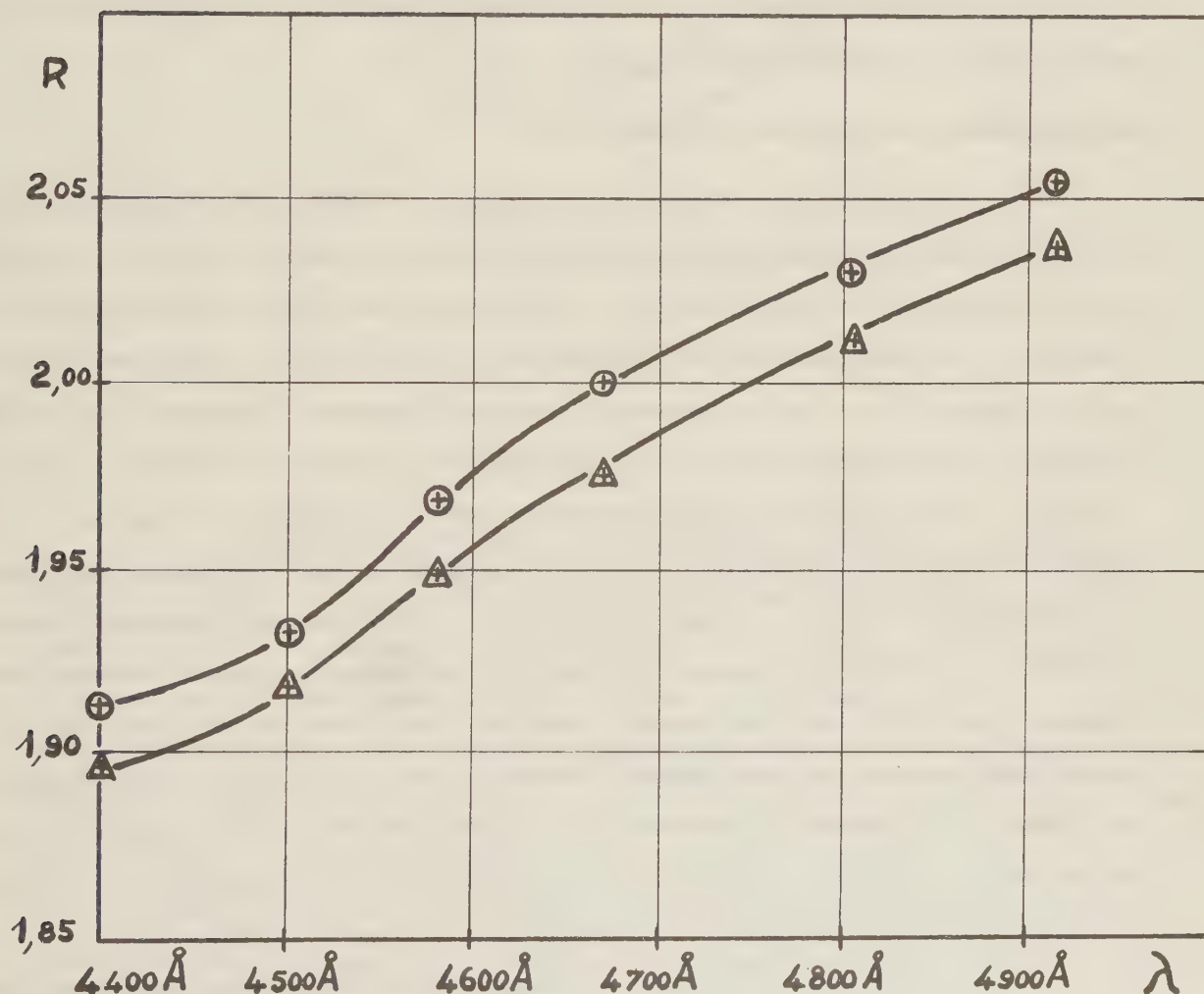


Figure 11.

Représentation graphique des variations du rapport des transmissions des deux composantes en fonction de la longueur d'onde. Les points entourés par un triangle correspondent à une orientation du Wollaston (0°). Les points entourés d'un cercle correspondent à l'autre orientation possible du Wollaston (180°).

Elles sont portées sur un graphique, en fonction de λ (Figure 11). On voit qu'il y a un écart constant de 1% environ pour les valeurs de R lorsque l'on fait tourner le Wollaston de 180°. Cette différence s'explique aisément : pour les deux composantes, ce sont des parties différentes de la fente du spectrographe qui sont utilisées, qui, par un léger défaut de parallélisme, peuvent avoir des largeurs différentes ; dans R intervient aussi le rapport de ces longueurs ; par la rotation du Wollaston de 180°, on intervertit les deux images de F_1 et le rapport des largeurs intervenant dans R est inversé. Une variation de 1% de R peut donc correspondre à une différence de 0,5% de la largeur de la fente du spectrographe dans les deux parties utilisées, soit de 1 μ alors que la largeur de fente utilisée était de 0,2 mm.

AFFAIBLISSEMENT PAR SECTEUR TOURNANT.

On sait que l'effet photographique est le même pour une lumination intermittente et pour une lumination égale, mais continue, de même durée totale, à condition que la fréquence des intermittences soit supérieure à une valeur critique qui dépend de l'émulsion et de la durée totale de l'exposition (7) ; ainsi, si on interrompt périodiquement un faisceau par un secteur tournant, avec une fréquence supérieure à la fréquence critique, tout se passe, au point de vue photographique, comme si l'intensité de ce faisceau était affaiblie dans le rapport de l'angle de la partie pleine du secteur à la circonférence totale. Cette méthode est considérée comme d'un emploi délicat en sensitométrie car, pour des poses courtes, il peut être difficile de réaliser une fréquence de hachurage convenable ; en effet, la fréquence critique est de l'ordre de 1000 Hz pour des poses de 1 seconde ; mais elle n'est plus que de l'ordre de l'Hertz pour des poses de 1 heure. C'est pourquoi nous pensons que cette méthode d'affaiblissement convient très bien en spectrographie Raman ; elle présente l'avantage d'être neutre (affaiblissement le même pour toutes les parties du spectre), d'être aussi précise que peut l'être la mesure d'un arc. Enfin, elle n'impose aucune condition à l'ouverture des faisceaux affaiblis.

Les secteurs utilisés étaient constitués de deux parties identiques, mobiles l'une par rapport à l'autre, l'angle d'ouverture pouvant varier de façon continue (Figure 12). On dispose d'une série de secteurs variables, chacun d'eux couvrant les domaines d'ouverture suivants :

0 - 50 % 50 - 75 % 75 - 87,5 % 88 - 94 % 95 - 97,5 %

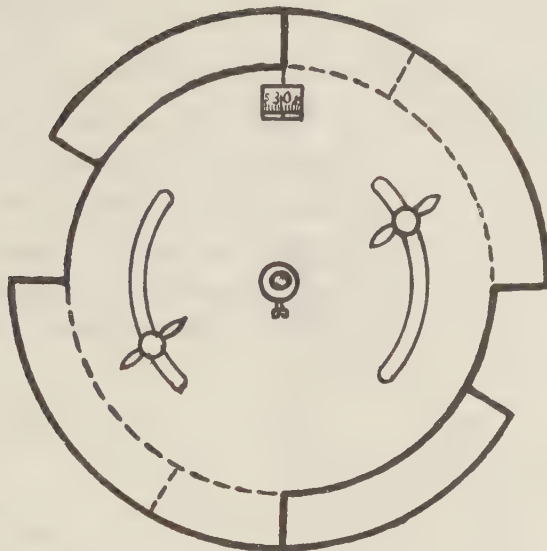


Figure 12

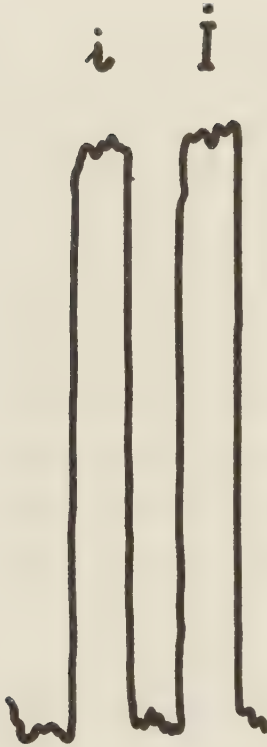
Schéma d'un secteur d'ouverture variable (0-50%).

L'intensité de la lumière étant modulée à une fréquence double de celle du secteur électrique, il faut veiller à ce que la fréquence de hachurage ne soit pas un multiple exact ou un sous-multiple de la précédente, ce qui pourrait arriver quand on entraîne le secteur par un moteur synchrone. Dans notre montage, le secteur tournait à 2,63 T/s soit une fréquence de hachurage de 5,26 Hz. Nous avons vérifié qu'elle était supérieure à la fréquence critique de la façon suivante : au cours d'une pose de 30 mn, plus courte que que celles que l'on est amené à faire dans les mesures proprement dites, utilisant une source de lumière naturelle, nous avons affaibli la composante la mieux transmise par les les prismes, dans le rapport de transmission pour une longueur d'onde donnée. Les noircissements étaient les mêmes aux erreurs d'expérience près (Figure 13).

Figure 13

(voir page suivante)

Figure 13



i correspond à la vibration comprise dans le plan d'incidence ,
le faisceau qui la contient est affaibli à 50%. I correspond
à la vibration normale au plan d'incidence et n'est pas af-
faibli. Le rapport des transmissions pour la longueur d'onde
à laquelle l'analyse densitométrique a été faite est égal
à 2.

CORRECTION DE CONVERGENCE.

Dans la définition du facteur de dépolarisation, on suppose que les fais-
ceaux **primaire** et **secondaire** sont parallèles. Si le faisceau secondaire est très peu ouvert
dans notre montage, en revanche le faisceau primaire est très convergent ; on est obligé
d'en tenir compte et de corriger le facteur apparent pour obtenir le facteur de dépolari-
sation vrai. CABANNES (8) a montré que le calcul théorique de cette correction conduisait
à des résultats incertains et qu'il était préférable de la déterminer expérimentalement
quand cela était possible. C'est ce que nous avons fait.

Dans la correction théorique de GANS (9), le facteur apparent P_{app} et le
facteur corrigé P sont reliés par l'expression :

$$P_{app} = \frac{P + (1 - P) \psi}{1 - \frac{1 - P}{2} (\psi)} \quad (1)$$

avec $\psi = 2 \sin^2 \frac{\Omega}{2}$, Ω étant l'ouverture numérique du condenseur. La validité de son
calcul est limitée par un certain nombre d'hypothèses restrictives. Nous montrons que, si
on se libère de ces hypothèses, la forme mathématique de (1) reste convenable, mais ψ doit

etre remplacé par une constante empirique.

Soient OX et OY les rayons moyens des faisceaux primaire et secondaire, S0, un rayon lumineux de direction voisine de OX, S'O sa projection sur le plan horizontal XOY. le rayon S0 est défini par $\alpha = S'OX$ et $\beta = S'OS$ (Figure 14).

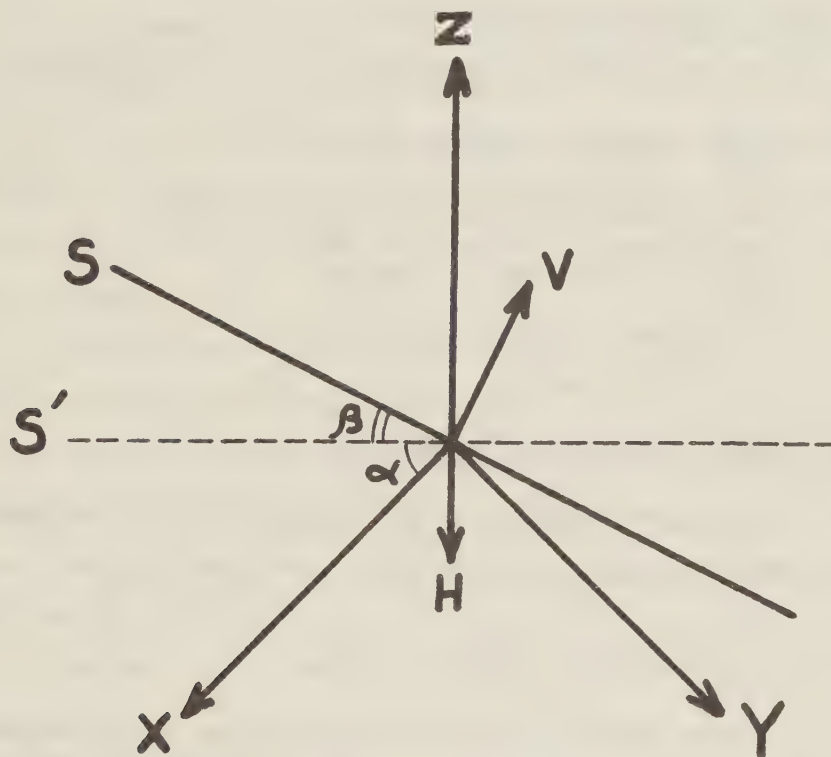


Figure 14.

Si la lumière est naturelle, on peut décomposer les vibrations selon deux composantes sans relation de phase entre elles, et transportant des intensités égales $j(\alpha, \beta)$. Considérons la composante V dans le plan SOZ et la composante H dans le plan XOY ; chacune de ces composantes peut à son tour être décomposée suivant OX, OY et OZ et on calcule alors l'intensité diffusée, suscitée par les trois composantes, dans la direction OY. Confondant les sinus et les angles, les cosinus aux compléments à 1 des carrés des angles, on obtient :

$$I = K_0 \iint j(\alpha, \beta) (\alpha^2 + \beta^2) d\alpha d\beta + K_1 \iint j(\alpha, \beta) (2 - \alpha^2 - \beta^2) d\alpha d\beta \quad (2)$$

$$1 - K_{\parallel} \iint j(\alpha, \beta) (1 - \beta^2) d\alpha d\beta + K_{\perp} \iint j(\alpha, \beta) (1 + \beta^2) d\alpha d\beta \quad (3)$$

ou I et i sont les symboles habituels pour désigner les intensités des deux composantes de la lumière diffusée selon OY , $K_{\parallel}$ et $K_{\perp}$ sont définis par les relations $I_{\parallel} = K_{\parallel} I_0$ et $I_{\perp} = K_{\perp} I_0$, identiques aux relations (10) et (11) du chapitre I.

Les intégrations se font, bien entendu, entre les valeurs limites de α et β définies par l'ouverture du condenseur.

Dans ces intégrales apparaissent les termes suivants :

$$\iint j(\alpha, \beta) d\alpha d\beta = I_0 \quad (4)$$

I_0 est l'intensité totale du faisceau primaire

$$\iint j(\alpha, \beta) \alpha^2 d\alpha d\beta = I_0 A \quad (5)$$

ou A est une constante du montage.

et de même :

$$\iint j(\alpha, \beta) \beta^2 d\alpha d\beta = I_0 B \quad (6)$$

Pour avoir une idée de ce que représentent les intégrales (5) et (6), on peut, dans (5) par exemple, intégrer d'abord par rapport à β ,

$$\int j(\alpha, \beta) d\beta = J(\alpha) \quad (7)$$

C'est l'intensité totale des rayons émergeant du condenseur avec le même angle α , c'est à dire d'une même zone du condenseur définie par α (Figure 15).

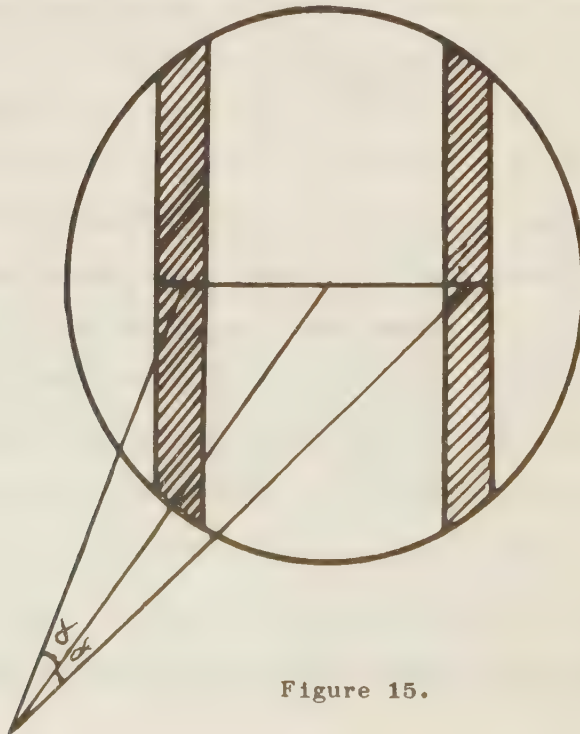


Figure 15.

L'intégrale est donc égale à :

$$\int f(\alpha) \alpha^2 d\alpha = I_0 A \quad (8)$$

En outre :

$$\int f(\alpha) d\alpha = I_0 \quad (9)$$

Les termes A et B sont donc petits devant l'unité puisque l'intégrale (8) est pondérée par rapport à l'intégrale (9) par le facteur α^2 . De plus, ils ne seraient égaux entre eux que si la figure (source, condenseur, image) admettait le rayon moyen comme axe de révolution ; alors, à chaque $f(\alpha)$ correspondrait un $f(\beta)$ égal pour des angles α et β égaux. Il n'en est rien dans notre montage et nous devons considérer A et B comme différents a priori.

Jusqu'ici, nous avons supposé que le faisceau primaire convergeait dans l'air, Mais, au sein de la cuve, l'inclinaison des rayons n'est plus la même, et, comme la surface de séparation des deux milieux est un dioptré plan, les angles α et β qui définissaient un rayon deviennent α/n et β/n , n étant l'indice du liquide étudié. On voit aisément que, dans ces conditions, l'intégrale (4) conserve la même valeur I_0 , mais que les intégrales (5) et (6) ont pour valeur $I_0 A/n^2$ et $I_0 B/n^2$.

En définitive, le facteur de dépolarisation apparent sera :

$$\rho_{app} = \frac{K_{\parallel} (A + B)/n^2 + K_{\perp} [2 - (A + B)/n^2]}{K_{\parallel} (1 - B/n^2) + K_{\perp} (1 + B/n^2)} \quad (10)$$

Comme le facteur théorique de dépolarisation, en lumière naturelle est :

$$\rho = \frac{2 K_{\perp}}{K_{\parallel} + K_{\perp}} \quad (11)$$

il vient, en remplaçant dans (10), $K_{\perp}$ par sa valeur tirée de (11) :

$$\rho_{app} = \frac{\rho + [(1 - \rho) (A + B)/n^2]}{1 - (1 - \rho) B/n^2} \quad (12)$$

Inversement :

$$\rho = \frac{\rho_{app} - \rho_{app} B/n^2 - (A + B)/n^2}{1 - \rho_{app} B/n^2 - (A + B)/n^2} \quad (13)$$

On voit que, dans la relation (13), sachant que A et B sont du même ordre de grandeur, on peut faire l'approximation :

$$B \approx (A + B)/2 \quad (14)$$

Approximation qui n'affecte que les deuxièmes termes du numérateur et du dénominateur.

Quand ρ est petit, ces termes sont petits devant les autres ; quand ρ est grand, l'erreur de convergence elle-même est petite. La relation (13) peut donc se mettre sous la forme :

$$\rho = \frac{\rho_{app} - (2 + \rho_{app}) C/n^2}{1 - (2 + \rho_{app}) C/n^2} \quad (15)$$

Dans la même approximation, la relation (12) prend la même forme que la formule de GANS (Eq. 1).

$$\rho_{app} = \frac{\rho + (1 - \rho) 2C/n^2}{1 - (1 - \rho) C/n^2} \quad (16)$$

Connaissant le facteur vrai de dépolarisation d'une raie Raman, on pourra déterminer C. Pour avoir la meilleure précision, cette détermination devra être faite sur une raie très polarisée, pour laquelle la correction sera relativement importante. Nous avons choisi la raie 459 cm^{-1} de CCl_4 dont le facteur de dépolarisation a été mesuré avec précision par DOUGLAS et RANK (10). Ces auteurs ont imaginé une méthode dans laquelle on mesure trois facteurs apparents de dépolarisation correspondant à des états de polarisation différents de la lumière incidente ; ils peuvent ainsi calculer les trois inconnues du problème, soit deux termes analogues à nos termes A et B et le facteur vrai de dépolarisation. DOUGLAS et RANK ont donné $\rho_{459} = 0,013$. Nous avons trouvé dans notre montage :

$$\rho_{app} = 0,086^3.$$

$$\text{D'où } C/n^2 = 0,035^3 \quad \text{et } C = 0,076.$$

FOND CONTINU.

Dans la conduite d'une mesure, nous prenons plusieurs spectres pour des valeurs différentes de l'ouverture du secteur, autour de la valeur donnant l'égalité de noircissement, grossièrement connue ; on considère ensuite les différences de hauteur des sommets des raies sur le densitogramme, on les porte sur un graphique en fonction du pour-

centage d'ouverture du secteur et on détermine graphiquement le pourcentage pour lequel la différence des hauteurs est nulle. Si les spectres présentent un certain fond continu (diffusion Rayleigh du fond continu du spectre primaire, fluorescence) notre méthode est en défaut. En effet, d'après les lois du noircissement, à des différences de densité optique égales ne correspondent pas des différences d'énergie égales, à moins que les densités elles mêmes ne soient égales ; cela nous interdit de comparer des raies qui ne sont pas sur un même fond. Mais, lorsque ce fond continu est du à la diffusion Rayleigh, nous donnons une méthode dite "d'extrapolation à fond continu nul", qui permet de tourner la difficulté. Le problème s'est surtout posé pour déterminer ρ_{app} de la raie 459 cm^{-1} de CCl_4 car elle est assez près de l'excitatrice et il est impossible de filtrer convenablement la lumière primaire pour la longueur d'onde où elle apparaît. Pour les raies CN, le problème ne se pose pas, puisque, comme nous l'avons vu, on dispose d'un filtre excellent pour la région de 4700 Å où elles apparaissent.

Dans le cas général, la densité optique au sommet d'une raie correspond à la somme de l'intensité de la raie et de l'intensité du fond continu ; la facteur de dépolarisation brut obtenu en prenant le rapport de ces sommes sur chaque composante sera :

$$\rho' = \frac{2 K_{\perp} I_0 + 2 a k_{\perp} I_{\lambda}}{(K_{\perp} + K_{\parallel}) I_0 + a (k_{\perp} + k_{\parallel}) I_{\lambda}} \quad (17)$$

ou $K_{\perp}$ et $K_{\parallel}$ ont la même signification que précédemment,

$k_{\perp}$ et $k_{\parallel}$ sont des coefficients analogues pour la diffusion Rayleigh,

I_0 est l'intensité de la raie excitatrice dans la lumière primaire,

I_{λ} l'intensité du fond continu dans la lumière primaire pour la longueur d'onde λ qui est celle de la raie Raman,

a est égal à $T_{\lambda} / T_{\lambda_0}$, rapport des facteurs de transmission du filtre pour les longueurs d'onde λ et λ_0 de la raie excitatrice.

Le rapport I_{λ} / I_0 , que nous désignerons par b est très petit ; on peut écrire :

$$\rho' = \frac{2 K_{\perp} + 2 a b k_{\perp}}{K_{\perp} + K_{\parallel} + a b (k_{\perp} + k_{\parallel})} \quad (18)$$

Quand a tend vers 0, ρ tend vers $2 K_{\perp} / (K_{\perp} + K_{\parallel})$ qui est le facteur de dépolarisation de la raie Raman. On peut montrer que ρ' varie linéairement en fonction de a , quand les quantités $b k$ sont petites devant les K , c'est à dire quand l'intensité

du fond continu est petite devant celle de la raie Raman ; l'équation (18) est alors de la forme :

$$\rho' = \frac{A_1 + a \epsilon_1}{A_2 + a \epsilon_2}$$

$$\approx \frac{A_1}{A_2} + a \left(\frac{\epsilon_1}{A_2} - \frac{\epsilon_2 A_1}{A_2^2} \right) - a^2 \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{A_2^2} \quad (19)$$

Le coefficient de a^2 est un infiniment petit du deuxième ordre et le terme n'intervient pas.

Cette forme linéaire est intéressante car il est souvent difficile de faire varier a dans un grand domaine. En effet, on agit sur a en faisant varier la concentration de la solution prise comme filtre ; a diminue quand la concentration de la solution augmente ; mais comme le filtre absorbe aussi partiellement l'excitatrice on ne peut augmenter indéfiniment la concentration de la solution : l'allure des phénomènes est évidente d'après la loi de BEER. Aussi pourra-t-on faire varier a entre 1 (solvant pur) et 0,5 par exemple, et on pourra aisément extrapoler pour $a = 0$. Deux mesures de ρ' , pour deux valeurs de a différentes, sont suffisantes.

Voici d'ailleurs les résultats que nous avons obtenu pour la raie 459 cm^{-1} de CCl_4 :

T_{λ_0}	1	0,345	0,080
T_{λ_0}	1	0,53	0,225
a	1	0,65	0,36
$S(I)$	17,75%	17,30%	16,90%
ρ'	0,093 ¹	0,090 ¹	0,088 ⁶

Les facteurs de transmission sont mesurés au spectrophomètre. $S(I)$ désigne l'ouverture du secteur (affaiblissant I) pour laquelle on observe l'égalité des hauteurs des sommets des raies, ρ' est le facteur de dépolarisation brut ($\rho' = \frac{S}{R}$). Portant ρ' en fonction de a (figure 16), on voit que les trois points sont alignés. L'extrapolation donne pour $a = 0$, $\rho_{\text{app}} = 0,086^3$. C'est à partir de cette valeur que nous avons obtenu C .

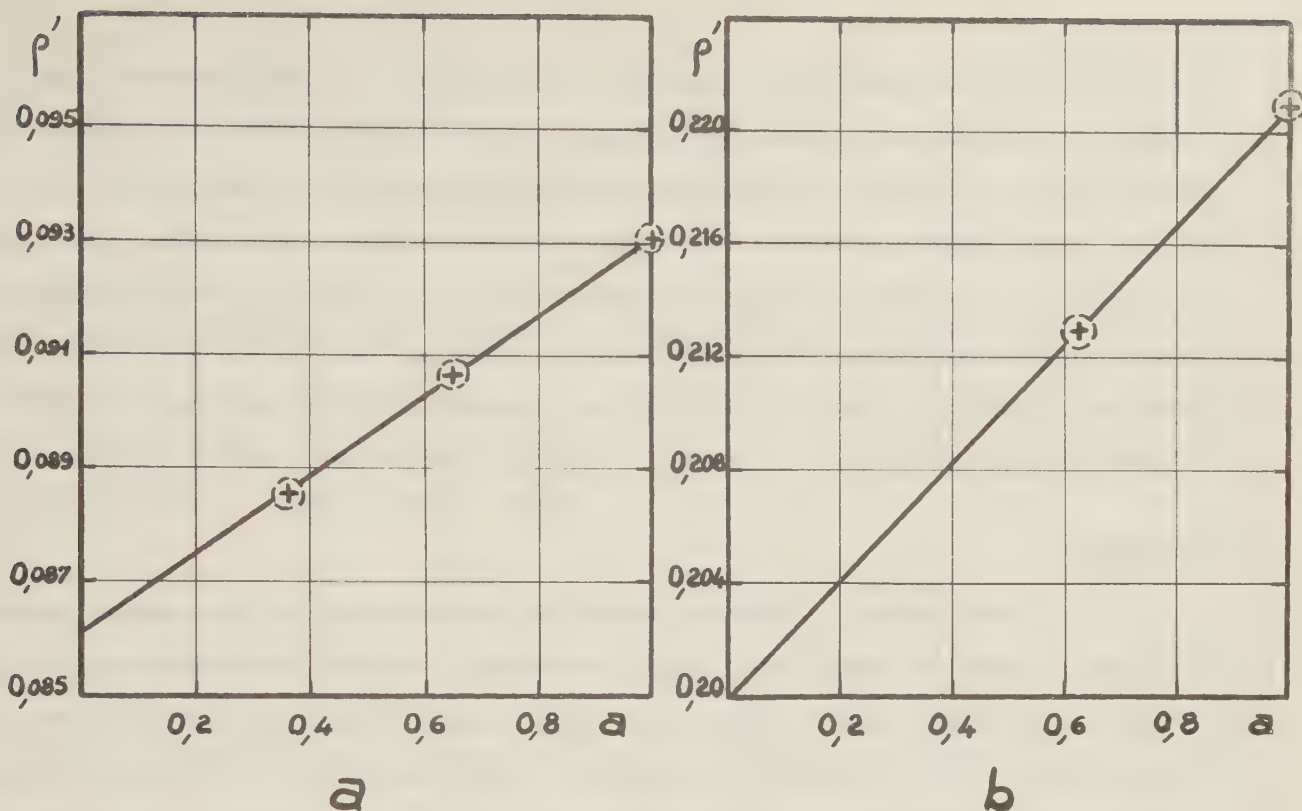


Figure 16.

a/ Courbe représentative de la variation de ρ' en fonction de a pour la 459 cm^{-1} de CCl_4 .

b/ Pour la 366 cm^{-1} de CHCl_3 . Deux points suffisent pour l'extrapolation.

Au cours de notre travail, nous avons été amenés à vérifier ce résultat et nous avons obtenu, en ne donnant que deux valeurs à a , la même valeur pour ρ_{app} .

Enfin, nous avons mesuré le facteur de dépolarisation de la raie 366 cm^{-1} de CHCl_3 , pour comparer nos résultats avec ceux de DOUGLAS et RANK (10). L'extrapolation graphique est donnée dans la figure 16 b. On trouve $\rho_{\text{app}} = 0,20$, comme $n^2 = 2,09$, $C/n^2 = 0,036$ et d'après la relation (15) :

$$\rho = \frac{0,20 - 0,036 \times 2,20}{1 - 0,036 \times 2,20} = 0,23$$

C'est bien la valeur donnée par les auteurs précités.

INFLUENCE DU PROFIL DES RAIES .

Le facteur de dépolarisation est en fait le rapport des énergies des deux composantes ; or, dans notre méthode, nous ne prenons en considération que la hauteur des sommets des raies, alors que ce sont les aires des courbes de répartition spectrale énergétique que nous devrions comparer. Cela n'est pas un inconvénient tant que les raies dans

les deux spectres ont même largeur à mi-hauteur, car alors, par affaiblissement de la plus intense, on obtient sur la plaque deux raies de profils superposables et l'égalité des hauteurs entraîne l'égalité des aires. Quand les composantes n'ont pas la même finesse, on peut encore ramener la mesure à la comparaison des hauteurs des sommets, à condition que l'ouverture réciproque de fente soit grande devant la largeur à mi-hauteur des raies. Lorsque la raie étudiée est bien isolée dans le spectre, rien ne s'oppose à ce que l'on prenne une ouverture de fente de l'ordre du mm. On obtient alors des taches sur la plaque : les mesures densitométriques n'en sont que plus précises et les temps de pose diminués.

CONCLUSION.

Notre méthode de mesure du facteur de dépolarisation est certainement précise. Un calcul d'erreur est impossible à faire, car certains éléments comme l'incertitude due au grain de la plaque, dont la taille varie d'une plaque à une autre, ne peuvent être évalués. Mais après des recoupements soit dans nos propres résultats, soit avec les résultats d'autres auteurs, nous pouvons dire que les valeurs de P que nous donne la méthode sont certainement exacts à $\pm 0,01$ près.

La grande majorité des résultats donnés dans la littérature, obtenus souvent par des méthodes simples, rapides mais grossières, ne sont exacts qu'à $\pm 0,10$ près, même quand les auteurs donnent deux chiffres significatifs ! Cette précision suffit en général pour faire le départ entre une raie polarisée et une raie dépolarisée. Mais notre propos était tout autre.

On peut reprocher à notre méthode d'être fastidieuse. En fait, pour mesurer un facteur de dépolarisation, deux poses peuvent suffire, avec un peu de chance, et quatre si l'on fait l'extrapolation à fond continu nul.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) J.T. EDSALL et E.B. WILSON jr.- *J. chem. Phys.* (1938) 6 , 124.
- (2) T. YOSHINO et H.J. BERNSTEIN - *Journal of mol. Spect.* (1958) 2 , 213.
- (3) DELHAYE - *Thèse*, Lille 1960.
- (4) J. CABANNES et A. ROUSSET - *Ann. Phys.* (1931) 19 , 228.
- (5) A. VASSY, E. VASSY et R. CHEZLEMAS - *Sc et Ind. phot.* (1945) 16 , 1.
- (6) J. IRMANN-MIROUS - *Diplôme d'E.S.*, Montpellier 1959.
- (7) WEBB, cité par G. de VAUCOULEURS - *Manuel de photographie Scientifique. p.35. Ed. Revue d'Optique. Paris 1956.*
- (8) J. CABANNES - *La diffusion moléculaire de la lumière p. 97. P.U.F. Paris 1929.*
- (9) R. GANS - *Phys. Zeits.* (1927) 28 , 661.
- (10) A.E. DOUGLAS et D.H. RANK - *Journal of opt. Soc. Am.* (1948) 38, 281.

=====
=====

CHAPITRE III

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

Ce chapitre contiendra les résultats des mesures de facteurs de dépolarisation ou de rapport d'intensités de raies que nous avons faites ; nous donnerons aussi les résultats des mesures des fréquences, ainsi que certains détails expérimentaux concernant la préparation des produits et des solutions.

TYPE $M(CN)_2$.

Configuration électronique : sp .

Groupe de symétrie : $D_{\infty h}$

Fréquences CN : ν_1 Type A_g - Active en diffusion seulement ($0 < \rho < 6/7$)

ν_3 Type A_u - Active en absorption seulement.

CYANURE MERCURIQUE - $Hg(CN)_2$.

Le produit utilisé est un produit commercial recristallisé trois fois dans l'eau. Assez grande à chaud (53 g pour 100 ml d'eau à $100^\circ C$), sa solubilité est relativement faible à froid (11 g à $25^\circ C$). Bien que la solution étudiée fût proche de la saturation (10 g pour 100 ml d'eau), les poses étaient de 48 h.

Le spectre Raman de la solution est connu depuis longtemps. Les données, relatives aux fréquences, les plus récentes sont celles de H. POULET et J.P. MATHIEU (1) qui trouvent, pour ν_1 , $2196 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. C'est exactement la fréquence que nous avons trouvée.

Quant au facteur de dépolarisation de cette raie, nous avons trouvé :

$$\rho_m = 0,26$$

DICYANO ARGENTATE (I) DE POTASSIUM - $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$.

Ce produit que l'on trouve dans le commerce, peut être aisément préparé en dissolvant, dans une solution de cyanure de potassium, du cyanure d'argent dans les proportions stoechiométriques. C'est le produit ainsi obtenu que nous avons recristallisé trois fois dans l'eau. Sa solubilité est assez grande à froid (25 g pour 100 ml d'eau à 20°C). La solution contenait environ 20 g de produit pour 100 ml d'eau. Les poses étaient de 24 h.

La fréquence de la raie ν_1 a été trouvée à $2141 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, valeur qui coïncide exactement avec celle qu'a donnée L. JONES (2).

Enfin son facteur de dépolarisation est :

$$\rho_n = 0,27$$

DICYANO AURATE (I) DE POTASSIUM. $\text{Au}(\text{CN})_2\text{K}$

Nous l'avons préparé en dissolvant du cyanure d'or (CN Au) commercial dans une solution de cyanure de potassium, dans les proportions stoechiométriques. Le produit ainsi obtenu a été recristallisé quatre fois dans l'eau. Sa solubilité à 25°C est voisine de celle du complexe homologue de l'argent.

Nous donnons, à titre d'exemple, le détail des mesures pour ce corps. La solution étudiée contient environ 20 g de produit pour 100 ml d'eau ; la fente du spectrographe est ouverte à 2/10 de mm. Les poses sont de 10 h. On prend un premier cliché sans affaiblissement ; la figure 17 représente les densitogrammes des deux spectres I et i.

(voir page suivante)

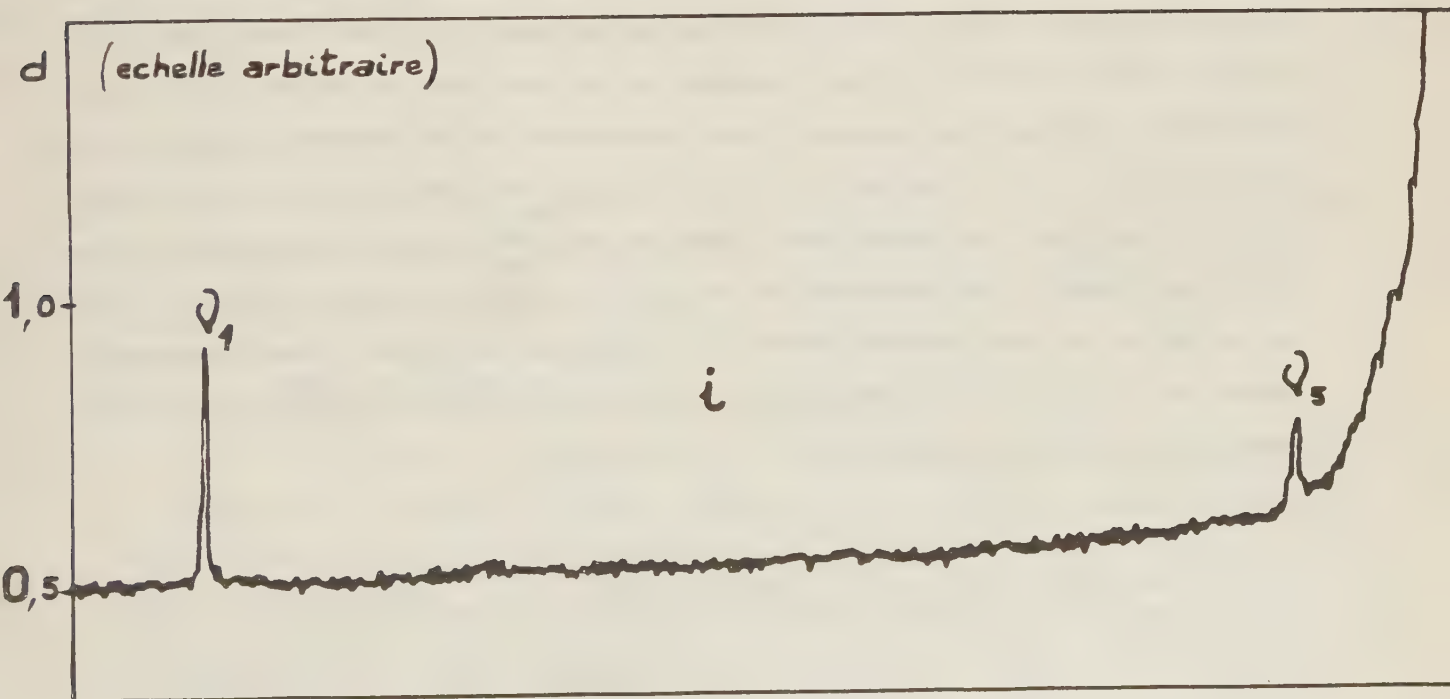
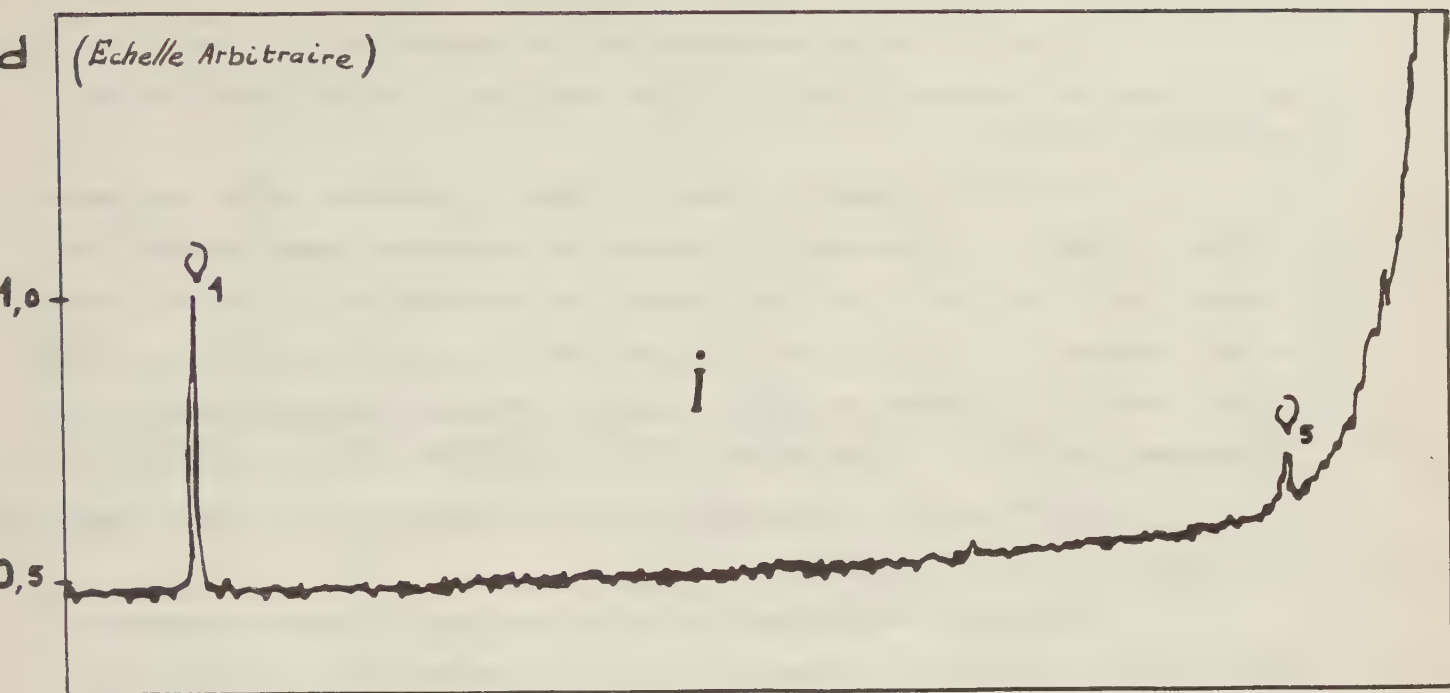


Figure 17 Densitogrammes des spectres I et i de la solution de $\text{Au}(\text{CN})_2 \text{K}$.

La raie ν_5 , qui est dépolarisée, est plus intense dans i que dans I : c'est que le rapport de transmission est de 1,90 pour cette longueur d'onde (4400 Å environ), en faveur du spectre i.

La raie ν_2 n'apparaît ni dans I, ni dans i ; cette raie n'a en fait jamais été mise en évidence et sa fréquence a été déduite des fréquences de combinaison dans l'infrarouge : $452 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (3). On voit ainsi combien notre approximation, qui consiste à écrire que l'intensité de la raie ν_2 , est négligeable devant celle de la raie ν_1 , est justifiée : alors que la première ne donne lieu à aucun effet photographique sur le cliché, la deuxième apparaît sur le densitogramme avec une hauteur de 0,5 unité de densité sur I.

La fréquence de la raie ν_1 a été trouvée à $2164 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, valeur identique à celle qu'a donnée L. JONES (3).

En comparant les deux spectres, on voit que, pour ν_1 , c'est la composante I qui est la plus intense sur la plaque : le facteur de dépolarisation apparent est donc inférieur à 0,50. Dans une première série de poses, on cherche grossièrement le pourcentage d'ouverture du secteur qui correspond à l'égalité des hauteurs des raies (Figure 18). Le secteur, qui affaiblit I, est ouvert successivement à 80, 70 et 60 % ; l'égalité ne se trouve pas dans le domaine exploré, mais une extrapolation permet de situer l'ouverture recherchée au voisinage de 83 %. On peut remarquer que la raie, dans le spectre i, n'a pas la même hauteur dans les trois spectres ; cela tient au fait que les différentes poses ont été faites à des heures différentes (de 17 h à 3 h, de 10 h 30 à 20 h 30 et de 21 h 15 à 7h15). Dans notre méthode, nous pouvons tenir compte de ces différences, en rapportant, par une correction linéaire, les différences de hauteurs des raies à une même hauteur de la raie non affaiblie. La forme de cette correction ne serait pas convenable si les différences de hauteur des raies dans les différents spectres i étaient grandes. Les différences de hauteurs $\Delta h = h_I - h_i$ en mm sont :

$$80 \% \text{ de I } \Delta h = -2$$

$$70 \% \text{ de I } \Delta h = -8$$

$$60 \% \text{ de I } \Delta h = -17$$

$$\Delta h_{\text{corr}} = -9$$

$$\Delta h_{\text{corr}} = -16$$

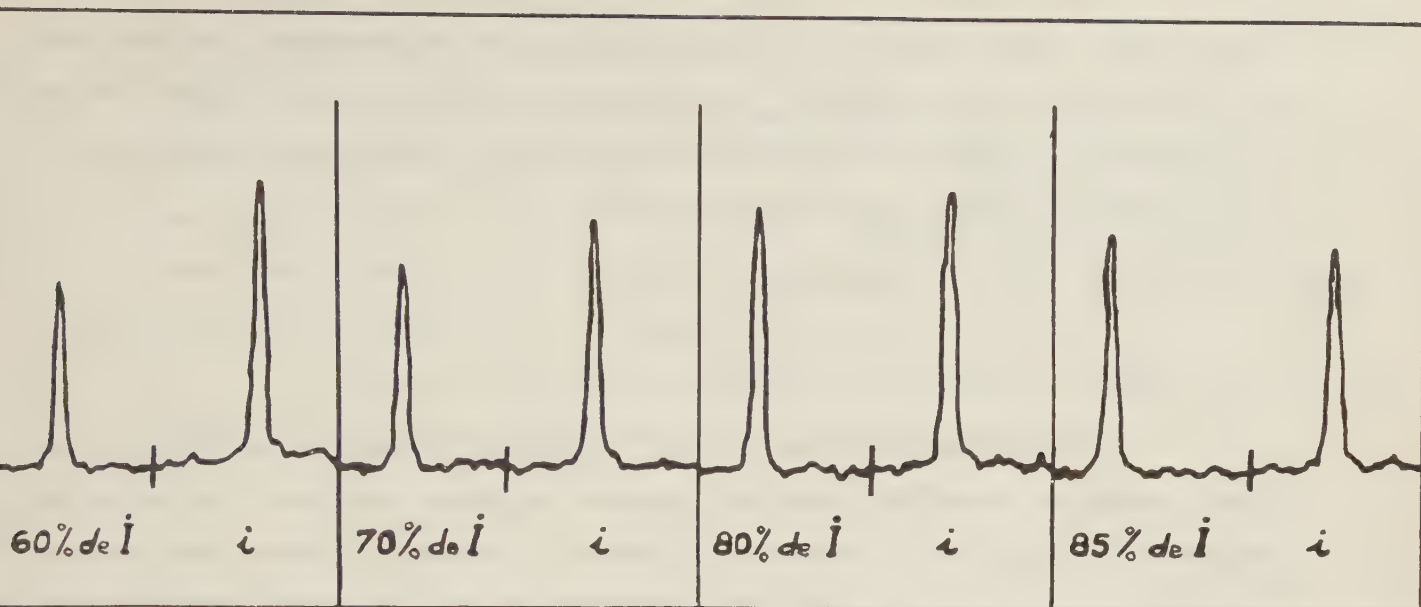


Figure 18

Densitogrammes de la raie V_1 de $Au(CN)_2^-$ pour des affaiblissements de I différents. Les composantes i et I correspondant à la même pose sont représenté l'une à côté de l'autre.

Portant Δh en fonction du pourcentage de I, on obtient une droite qui permet de prévoir l'égalité pour 83 % de I. On fait alors deux nouvelles poses, en ouvrant successivement le secteur à 80 et 85 %. Les différences des hauteurs sont :

$$80 \% \text{ de I } \Delta h = -2$$

$$85 \% \text{ de I } \Delta h = +3$$

On trouve, en définitive, que l'égalité serait observée en prenant 82 % de I. Le rapport de transmission des deux composantes est de 2,01 pour cette longueur d'onde, (4800 Å) et pour la position du Wollaston. On trouve donc $\rho_{app} = 0,41$. L'indice de la solution mesurée sans grande précision au réfractomètre ABBE, est de 1,348. D'où $n^2 = 1,82$ et $C/n^2 = 0,042$. A l'aide de l'équation (15) du chapitre II, on obtient le facteur de dé-polarisation corrigé :

$$\rho_n = 0,34$$

Nous avons aussi mesuré le rapport des intensités totales de la raie V_1 dans les complexes dicyanés de l'or et de l'argent. Pour cela, nous avons utilisé un spec-

tromètre Raman Hilger. Deux solutions équimoléculaires ont été préparées. Les deux raies ont été enregistrées en conservant sur l'appareil, les mêmes caractéristiques optiques et électriques. Le rapport des intensités est obtenu par le rapport des aires. Il s'agit, bien entendu, du rapport des intensités totales $I_t = I + i$.

$$\frac{I_t (\text{Ag})}{I_t (\text{Au})} = 0,65$$

Cette mesure n'est pas précise ; on devrait, d'une part, tenir compte d'un certain nombre de corrections, comme la différence de pouvoir réflecteur à la surface de séparation verre-solution, la différence de réponse du photomultiplicateur entre les deux longueurs d'onde, petite a demeurant ; ces corrections ont été discutées par H. BERNSTEIN et G. ALLEN (4) ; mais, d'autre part, les erreurs qui proviennent de la partie électronique (bruit de fond, dérive) sont bien plus grandes, et ne peuvent être évaluées. En définitive, en surestimant certainement ces erreurs, nous adopterons :

$$\frac{I_t (\text{Ag})}{I_t (\text{Au})} = 0,65 \pm 0,05$$

TYPE $M(CN)_4$ TETRAEDRIQUE.

Configuration électronique : $s p^3$

Groupe de symétrie : T_d

Fréquences CN: ν_1 Type A_1 - Active en diffusion seulement $\rho = 0$

ν_6 Type F_2 - Active en diffusion ($\rho = 6/7$) et en absorption

(Voir Figure 3)

TETRACYANOZINCATE (II) DE POTASSIUM - $Zn(CN)_4 K_2$

Nous avons utilisé le produit commercial, recristallisé trois fois. Ce corps est assez peu soluble à froid (11 g pour 100 ml d'eau à 20°C).

Le spectre Raman de la solution a été étudié par J.P. MATHIEU et S. CORNEVIN (5), puis par J.P. MATHIEU et H. POULET (6).

Ces auteurs, qui n'ont trouvé qu'une raie de diffusion, partiellement polarisée, dans la région des bandes CN, raie dont la fréquence coïncide avec une fréquence

d'absorption en infra-rouge (2151 ± 1 et $2152 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ respectivement) pensent que les fréquences A_1 et F_2 ne sont pas séparées.

Nous avons travaillé avec une solution voisine de la saturation et nous n'avons trouvé aussi qu'une raie dans la région des CN ; la mesure de la fréquence nous a donné $2151 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sur I et $2152 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sur I, valeurs identiques à celles que l'on trouve dans la référence (6). La différence des fréquences pointées sur les deux spectres n'est pas significative.

Admettant ainsi que cette raie unique provient de la superposition des fréquences A_1 et F_2 , nous mesurons un facteur global de dépolarisation.

$$\rho_n = 0,175$$

TETRACYANOCADMIATE (II) DE POTASSIUM - $\text{Cd}(\text{CN})_4 \text{K}_2$

Nous avons utilisé le produit commercial recristallisé trois fois. Ce produit est nettement plus soluble que le précédent (33 g pour 100 ml d'eau, à froid), et la solution étudiée en contenait 25 g pour 100 ml d'eau.

Comme pour le complexe analogue du zinc, on ne trouve qu'une raie CN dans le spectre de diffusion de la solution, et ce fait doit être interprété de façon identique. Nous avons trouvé la fréquence de cette raie à $2140 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sur I et à $2142 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sur I, résultat légèrement différent de celui de J.P. MATHIEU et H. POULET (6) qui ont donné : 2146 cm^{-1} .

Le facteur global de dépolarisation est :

$$\rho_n = 0,20$$

TETRACYANOMERCURATE (II) DE POTASSIUM - $\text{Hg}(\text{CN})_4 \text{K}_2$.

Ce corps est aisément préparé en dissolvant, dans une solution de cyanure de potassium, du cyanure mercurique dans les proportions stoechiométriques, ou avec un excès de cyanure de potassium, ce qui améliore le rendement. Le diagramme eau-cyanure de potassium-cyanure mercurique est connu à 25°C (7) ; on en déduit la solubilité de $\text{Hg}(\text{CN})_4 \text{K}_2$, soit 53,6 g pour 100 ml d'eau. En dépit de cette grande solubilité à froid, ce complexe peut être recristallisé dans l'eau.

La solution étudiée contenait 30 g de produit pour 100 ml d'eau. Le spectre Raman de cette solution a été donné par H. POULET et J. P. MATHIEU (1). Il ne présente aussi qu'une bande dans la région des fréquences CN à 2148 cm^{-1} ; mais la bande est as-

assez diffuse et le pointé du maximum ne peut être fait qu'à 2 ou 3 cm^{-1} près.

Nous avons trouvé que le facteur global de dépolarisation est :

$$\rho_n = 0,28$$

TETRACYANOCUPRATE (I) DE POTASSIUM $\text{Cu}(\text{CN})_4 \text{K}_3$

Ce produit se trouve dans le commerce. Le diagramme eau-cyanure de potassium-cyanure cuivreux a été donné par H. BASSETT et A. CORBET (8). Il montre que le complexe tétracyané est très soluble à froid (100 g dans 100 ml d'eau à 25° C) ; aussi, les recristallisations, si on les veut efficaces, doivent se faire avec un mauvais rendement.

Le spectre Raman de la solution a été décrit par J.P. MATHIEU et H. POULET (6)(9). Les fréquences ν_1 (A_1) et ν_6 (F_2), sont séparées dans ce spectre. En outre, R. PENNEMAN et L. JONES (10) ont donné l'unique fréquence d'absorption dans la région des 2100 cm^{-1} qui correspond à la vibration CN de type F_2 . Pour cette fréquence, il y a désaccord entre ces deux groupes d'auteurs qui donnent respectivement 2084 cm^{-1} et 2076 cm^{-1} .

Nous avons travaillé avec une solution contenant 50 g de produit pour 100 ml d'eau. On est frappé par l'intensité des raies CN : 3 h de pose étaient suffisantes et les raies étaient très impressionnées. La mesure des fréquences nous a donné :

(Type A_1) Totalelement polarisée	2092 $\pm$ 1 cm^{-1}
--------------------------------------	-------------------------------

(Type F_2) Dépolarisée	2077 $\pm$ 1 cm^{-1}
---------------------------	-------------------------------

résultat qui confirme celui de PENNEMAN et JONES.

Les raies étant relativement bien séparées, nous avons pu mesurer le rapport de leurs intensités en comparant l'intensité de ν_1 dans le spectre I à l'intensité de ν_6 dans i ; on peut en effet affaiblir l'un des spectres jusqu'à l'obtention de noircissements égaux sur la plaque pour ces deux raies, comme dans la mesure d'un facteur de dépolarisation. En fait, les choses sont plus compliquées : dans le spectre i, on trouve essentiellement la raie dépolarisée (ν_6) ; la raie totalement polarisée y apparaît aussi à cause de l'erreur de convergence, mais elle n'a pour effet que d'élargir la base de la précédente vers les grandes longueurs d'onde, et on peut admettre qu'elle n'a aucun effet sur la hauteur de son sommet ; dans le spectre I, les deux raies apparaissent avec des intensités du même ordre de grandeur ; comme elles ne sont pas totalement séparées, il faut

admettre que les hauteurs des sommets de chacune d'elles sont renforcées par la présence de l'autre raie. Nous avons admis que chacune de ces hauteurs est multipliée par le même facteur (C'est une approximation grossière, qui n'intervient que dans une correction) ; ce facteur peut être déterminé de la façon suivante : connaissant le facteur de dépolarisation théorique de la raie (6/7), on compare les intensités de cette raie dans les spectres I et 1, et, toutes corrections faites, on voit que son intensité dans I est multipliée par le facteur cherché 1,1. En définitive, la comparaison des intensités de ν_1 dans I et de ν_6 dans 1, nous a permis de calculer le rapport des intensités totales des deux raies.

$$\frac{I_t (A_1)}{I_t (F_2)} = 0,66$$

ce qui correspond à un facteur global de dépolarisation

$$\rho_n = 0,38$$

Enfin, nous avons grossièrement comparé les intensités de ces raies dans les spectres des solutions de $Zn (CN)_4 K_2$, $Cd (CN)_4 K_2$, $Hg (CN)_4 K_2$ et $Cu (CN)_4 K_3$, au spectromètre Hilger, utilisant des solutions équimoléculaires. La solubilité du premier de ces sels étant plus faible que celle des autres, c'est elle qui impose la concentration des quatre solutions (0,3m) ; cette concentration est faible, et les raies Raman sont peu intenses par rapport au bruit de fond. Bien que toute mesure sérieuse soit impossible sur ce document expérimental (Figure 19), on voit que

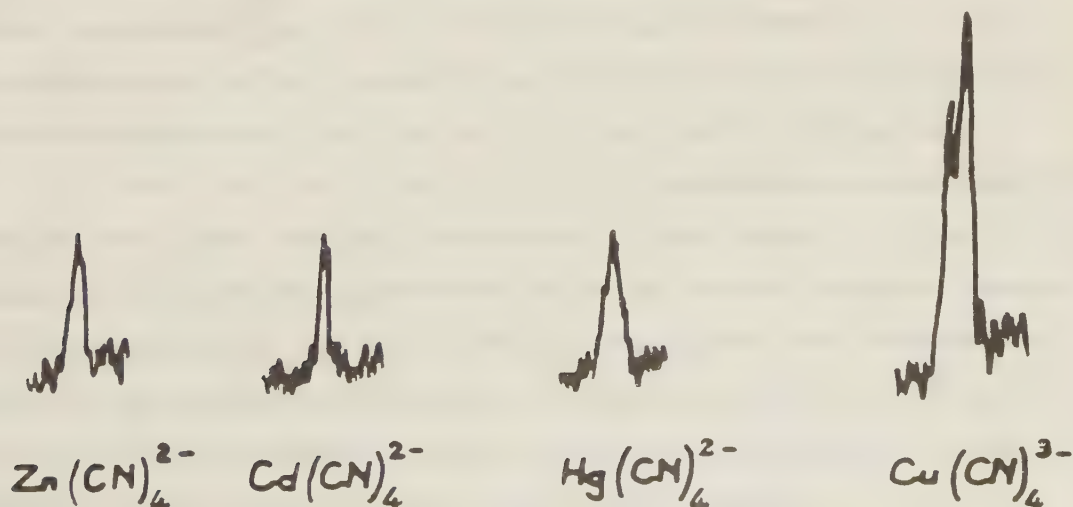


Fig.19 Enregistrement des raies CN observées dans des solutions équimoléculaires de plusieurs complexes $M (CN)_4$ tétraédriques, avec un spectromètre Raman Hilger.

les intensités totales des deux raies non séparées (ν_1 et ν_6) dans $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ et $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ sont voisines, et que chacune d'elles dans $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ou elles sont séparées est plus intense que la somme des deux, dans les spectres des autres anions.

ETUDE DES SOLUTIONS CYANOARGENTEUSES DE COMPOSITION VARIABLE.

On sait que l'argent (I) peut donner plusieurs anions complexes avec l'ion cyanure en solution. Dès 1904, BODLANDER et EBERLINE (11) ont signalé l'existence des espèces $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$. L'étude du diagramme eau-cyanure de potassium-cyanure d'argent a été faite par H. BASSETT et A. CORBET (8). Les phases solides en équilibre avec les solutions saturées contiennent $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_4\text{K}_3$, mais aucun solide ne correspond à l'anion $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, avec le cation potassium. En revanche, avec le sodium, on peut obtenir $\text{Ag}(\text{CN})_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (12). Enfin, plus récemment, L. JONES et R. PENNEMAN (13), ont publié les spectres d'absorption infra-rouge, dans la région des fréquences CN, des solutions cyanoargenteuses, dont les concentrations formelles $[\text{CN}]$ et $[\text{Ag}]$ variaient dans des rapports compris entre 2,02 et 9. Ils trouvent une fréquence caractéristique d'absorption pour chaque espèce ionique:

$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$2135 \pm \text{cm}^{-1}$
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	$2105 \pm \text{cm}^{-1}$
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$2092 \pm \text{cm}^{-1}$

Pour $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$, dont les structures sont établies (ou prévisibles) il est facile d'attribuer ces fréquences ; elles correspondent respectivement à ν_3 dans $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ linéaire et à ν_6 dans $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ tétraédrique, cette dernière étant aussi active en diffusion.

Pour $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, la structure n'est pas connue ; on peut hésiter entre une forme coplanaire trigonale (groupe de symétrie D_{3h}), dans laquelle les orbitales de l'atome d'argent utilisées seraient des hybrides sp^2 , et une forme tétraédrique, où le quatrième sommet serait occupé par une molécule d'eau (groupe de symétrie C_{3v}) ; mais, dans les deux cas, il doit exister une vibration CN totalement symétrique, soit A_1 , soit A'_1 selon le cas, active en diffusion seulement (raie polarisée) et une vibration dégénérée par rapport à l'axe d'ordre 3, soit $\text{E}(\text{C}_{3v})$, soit $\text{E}'(\text{D}_{3h})$ active en absorption et en diffusion (raie dépolarisée). C'est cette seconde fréquence qu'ont observée JONES et PENNEMAN.

Nous avons essayé de mettre en évidence les spectres Raman qui n'ont jamais été étudiés, des espèces ioniques $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$

a) $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$

D'après les données de JONES et PENNEMAN, l'anion $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ ne peut exister qu'en équilibre avec les autres espèces ioniques, soit $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, soit $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$, soit les deux. Comme les différences de fréquences sont plus grandes entre $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ qu'entre $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$, on a intérêt à opérer sur une solution renfermant uniquement les espèces $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$. Le rapport des concentrations formelles $[\text{CN}]/[\text{Ag}]$ doit être de l'ordre de 2,5. Une telle solution pourrait être préparée à partir de $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ et de CNK.

Mais, pour la spectrographie Raman, il y a lieu d'éviter l'emploi de cyanure de potassium qui se purifie très mal et qui donne toujours des solutions fluorescentes^{*}. Aussi, pour réaliser une solution dans laquelle le rapport $[\text{CN}]/[\text{Ag}]$ est compris entre 2 et 4, il y a lieu d'utiliser $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_4\text{K}_3$.

Le Tétracyanoargentate de potassium, peut être préparé en dissolvant $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ dans une solution concentrée de cyanure de potassium ; ce dernier corps peut être en grand excès, le rendement est alors augmenté. Bien que l'anion $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ soit presque totalement dissocié dans une solution pour laquelle le rapport $[\text{CN}]/[\text{Ag}]$ est égal à 4, la phase en équilibre avec une telle solution saturée à 25°C est tout de même $\text{Ag}(\text{CN})_4\text{K}_3$; ainsi, ce corps peut être recristallisé dans l'eau, sans adjonction de cyanure de potassium. La solubilité du complexe est alors très grande (150 g pour 100 ml d'eau à 25° C) et la recristallisation se fait avec un très mauvais rendement. Deux opérations ont suffi pour obtenir un produit convenable.

Nous avons réalisé une solution dans les proportions suivantes : 26,8 g d' $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$, 16,1 g d' $\text{Ag}(\text{CN})_4\text{K}_3$ et 100 g d'eau, dans laquelle le rapport $[\text{CN}]/[\text{Ag}]$ était de 2,53. Le spectre Raman de cette solution présente, dans la région des 2100 cm^{-1} deux bandes polarisées. La première, qui se trouve à $2141 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ est bien celle de : $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. La deuxième voit son maximum se déplacer lorsque l'on passe du spectre I au spectre 1. Les fréquences ont été pointées sur plusieurs spectres, les moyennes sont les suivantes :

* Cette fluorescence est sans doute due à des produits d'hydrolyse ; en effet, dans une solution contenant des ions CN^- libres, elle augmente au cours du temps.

sur I $2110 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$

sur i $2107 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$

Il s'agit des deux fréquences actives en diffusion de l'anion $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, qui ne sont pas séparées. Dans le spectre I, c'est la raie la plus polarisée, correspondant à la vibration symétrique, qui impose la position du maximum ; dans le spectre i, le sommet de la bande correspond à la fréquence de la raie dépolarisée. Il se peut toutefois qu'il y ait un léger déplacement mutuel des sommets par superposition des bandes dans chaque spectre ; rappelons en effet que JONES et PENNEMAN ont donné $2105 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour la fréquence active en absorption, donc très légèrement inférieure à la fréquence pointée sur i. Nous admettons, en définitive, que les deux fréquences CN actives en diffusion de l'anion $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ sont :

Vibration symétrique 2110 cm^{-1}

Vibration dégénérée 2106 cm^{-1}

Enfin le facteur global de dépolarisation a été mesuré :

$$\rho_n = 0,29^5$$

b) $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$.

Le spectre Raman d'une solution à 40 g d' $\text{Ag}(\text{CN})_4 \text{K}_3$ pour 100 ml d'eau présente essentiellement, dans la région des 2100 cm^{-1} , une bande très large qui doit contenir les fréquences non séparées des espèces ioniques $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$. On peut aussi y distinguer, plus faibles, la raie à 2141 cm^{-1} d' $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et une bande vers 2080 cm^{-1} qui doit contenir la raie à 2080 cm^{-1} de l'anion CN^- et les raies d' $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ excitées par les raies faibles du triplet indigo.

Pour éliminer l'espèce $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, il faut augmenter la concentration en cyanure de potassium, mais alors c'est la raie de l'ion CN^- qui peut devenir gênante. Les conditions d'observation sont donc moins favorables que pour l'ion $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$.

Nous avons préparé une solution à partir de tétracyano argentate (I) de potassium et de cyanure de potassium qui contenait 0,795 mole d' $\text{Ag}(\text{CN})_4 \text{K}_3$ et 4,03 moles de CNK par litre. Le rapport $\{\text{CN}\}/\{\text{Ag}\}$ était donc de 9,07. Le spectre présente une certaine fluorescence qui interdit toute mesure précise de facteur de dépolarisation par notre méthode.

Sur I, on pointe les fréquences suivantes :

$2083 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ qui est la raie de l'ion CN^-

$2098 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée à la fréquence ν_1 d' $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$

Sur la deuxième bande, on note un épaulement vers 2090 cm^{-1} , attribué à la fréquence ν_6 d' $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ et un épaulement du côté des grandes longueurs d'onde à 2108 cm^{-1} environ, qui doit correspondre à l'ion $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ encore présent dans cette solution.

Sur i, on observe seulement une raie à 2094 cm^{-1} , comportant un épaulement à 2108 cm^{-1} . Cette raie doit être attribuée à la vibration ν_6 d' $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$.

En définitive, si on ne retient pas les mesures faites sur des épaulements, on admettra que les fréquences actives en diffusion de l'anion $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ sont :

$\nu_1 (A_1) \quad 2098 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_6 (F_2) \quad 2094 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$

La deuxième coïncide, aux erreurs d'expérience près, avec la fréquence active en absorption donnée par JONES et PENNEMAN à $2092 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Quant au facteur global de dépolarisation, il ne peut être mesuré avec précision, à cause de la fluorescence et du recouvrement partiel des raies des différentes espèces ioniques. Il doit être compris entre 0,2 et 0,3.

ETUDE DES SOLUTIONS CYANO-CUPREUSES DE COMPOSITION VARIABLE.

Comme l'argent (I), le cuivre (I) peut donner plusieurs anions complexes avec l'ion cyanure. En 1905, GROSSMANN et VON DER FORST (14) avaient reconnu l'existence des espèces $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ en solution, analogues à celles que donne l'argent monovalent. L'étude du système eau-cyanure de potassium-cyanure cuivreux a été faite, comme nous l'avons dit plus haut (8). Ce diagramme est voisin de celui du système eau-cyanure de potassium-cyanure d'argent ; les phases solides en équilibre avec les solutions saturées sont notamment analogues et il n'existe pas de sel correspondant à l'anion $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Mais une différence importante existe dans le domaine des faibles rapports $[\text{CN}]/[\text{Métal}]$; dès que le rapport $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ descend au dessous de 2,8, les concentrations des solutions saturées décroissent très rapidement, et il n'existe pas de solution où ce rapport serait égal à 2. Cela montre que le sel $\text{Cu}(\text{CN})_2 \text{ K}$, mis en présence d'eau pure,

est décomposé partiellement en cyanure cuivreux qui précipite, et il sera impossible d'obtenir le spectre Raman de l'anion $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ isolé.

Ce sel est cependant facile à préparer ; il constitue la phase solide en équilibre à 25° C avec les solutions saturées pour lesquelles le rapport des concentrations formelles $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ est compris entre 3,14 et 2,80. On calcule donc les masses d'eau, de cyanure cuivreux et de cyanure de potassium nécessaires pour réaliser une solution saturée à 25° C, en équilibre avec $\text{Cu}(\text{CN})_2 \text{ K}$; on augmente les masses de CN Cu et de CNK , ainsi calculées, de masses correspondant aux quantités stœchiométriques nécessaires pour former $\text{Cu}(\text{CN})_2 \text{ K}$. La dissolution des cyanures est faite à chaud et, par refroidissement, le $\text{Cu}(\text{CN})_2 \text{ K}$ dissous en excès cristallise. Suivant la même méthode, on pourra le recrystalliser en réalisant une solution contenant, à chaud, Cu et CN avec les mêmes concentrations formelles, mais cette fois à partir de $\text{Cu}(\text{CN})_2 \text{ K}$ déjà préparé et de $\text{Cu}(\text{CN})_4 \text{ K}_3$ recrystallisé.

Utilisant du $\text{Cu}(\text{CN})_2 \text{ K}$ recrystallisé ainsi trois fois, et du $\text{Cu}(\text{CN})_4 \text{ K}_3$, nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier le rapport $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$. A la température ordinaire, on ne peut faire descendre ce rapport au dessous de 2,80. Mais, dans la préparation de $\text{Cu}(\text{CN})_2 \text{ K}$, on a vu que, à des températures plus élevées, on peut dissoudre du $\text{Cu}(\text{CN})_2 \text{ K}$ en excès dans une solution où le rapport $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ est égal à 2,80. On peut ainsi obtenir, à chaud, des solutions où ce rapport est inférieur à 2,80, sans parvenir à 2 toutefois. Les rapports $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ étaient les suivants : 3,14, 3,00, 2,92 et, pour une solution maintenue à 70° C, 2,63.

D'une solution à l'autre, le système de bandes CN évolue progressivement. Voici les résultats des mesures de fréquence :

$[\text{CN}] / [\text{Cu}]$					
A-	3,14	I	2105	2093	2078
		i	2105	2096	2078
B-	3,00	I	2106	2093	2078
		i	Bande non résolue - Maximum à 2091		
C-	2,92	I	2107	2096	2078
		i	Bande non résolue - Maximum à 2094		

D-	2,63	I	2109	2094
		i	2108	2093

Pour les spectres des solutions B et C, la largeur de la fente du spectrographe était de 20/100e de mm et la bande observée sur i n'est pas résolue. Pour les deux autres spectres, la résolution était meilleure (ouverture de fente : 10/100e de mm). Dans l'interprétation de ces spectres, nous avons été guidés par les résultats de PENNEMAN et JONES (10) qui ont étudié les bandes d'absorption infrarouge des solutions cyanocupreuses. Ils trouvent une fréquence caractéristique d'absorption pour chaque espèce anionique :

Cu (CN)_2^-	2125 cm^{-1}
Cu (CN)_3^{2-}	2094 cm^{-1}
Cu (CN)_4^{3-}	2076 cm^{-1}

On peut faire, sur l'attribution de ces raies, les mêmes remarques que celles que nous avons faites à propos des anions cyanoargenteux.

Dans le spectre de la solution A, on trouve les raies des deux espèces Cu (CN)_3^{2-} et Cu (CN)_4^{3-} : la raie à 2078 cm^{-1} , qui est dépolarisée correspond à la fréquence ν_6 de Cu (CN)_4^{3-} , active en diffusion et en absorption ; la raie à 2105 cm^{-1} , qui est partiellement polarisée, correspond à la fréquence symétrique de l'anion Cu (CN)_3^{2-} , active en diffusion seulement. Entre ces deux raies, sur i, on doit trouver une raie correspondant à la vibration dégénérée de Cu (CN)_3^{2-} , dont nous connaissons la fréquence d'après le spectre infrarouge ; c'est elle qui est pointée sur ce spectre à 2096 cm^{-1} . Sur I, la raie précédente doit se superposer à la raie ν_1 de l'anion Cu (CN)_4^{3-} , qui est totalement polarisée, et que nous avons trouvée précédemment à 2092 cm^{-1} ; c'est bien ce que l'on observe : le maximum de la bande centrale sur I est pointé à 2093 cm^{-1} , fréquence comprise entre les fréquences des composantes présumées ; de plus, en considérant les intensités relatives de cette bande et de la bande à 2078 cm^{-1} (ν_6 de Cu (CN)_4^{3-}) sur ce spectre d'une part, et les intensités relatives de ν_1 et de ν_6 dans le spectre pur de l'ion Cu (CN)_4^{3-} d'autre part, il est évident que la bande que nous trouvons dans le spectre I de la solution A comprend autre chose que la raie ν_1 de Cu (CN)_4^{3-} .

Dans les spectres des autres solutions, on assiste à une variation relative des intensités qui confirme les attributions précédentes.

Un point demeure obscur : dans les solutions B et C, où le rapport $(\text{CN})/(\text{Cu})$ est égal ou inférieur à 3, on note encore la présence de l'anion $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, décelé par la raie à 2078 cm^{-1} ; l'anion $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ est donc obligatoirement présent dans ces solutions, et, a fortiori, dans la solution D où le rapport $(\text{CN})/(\text{Cu})$ est encore plus faible. Or, aucune raie nouvelle n'apparaît ; on doit donc admettre que la fréquence ν_1 de cet anion, active en diffusion, est confondue avec une des fréquences de l'anion $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$; on peut remarquer que la fréquence de la raie polarisée que nous avons attribuée à la vibration symétrique de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ augmente progressivement lorsque le rapport $(\text{CN})/(\text{Cu})$ diminue : nous pensons que c'est là une preuve de la complexité de cette bande qui serait en fait la superposition des raies de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, toutes deux polarisées, la seconde imposant peu à peu sa fréquence au maximum, quand sa concentration augmente ; cette fréquence serait voisine de 2110 cm^{-1} . Certains auteurs ont, en fait, donné la fréquence ν_1 de l'anion $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ à 2110 cm^{-1} (15). Mais ils ne précisent pas si cette observation se rapporte au cristal ou à la solution (ce qui est très improbable). On ne peut d'ailleurs accorder qu'un crédit très limité à leurs mesures puisqu'ils donnent aussi la fréquence d' $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ à 2110 cm^{-1} . Aussi est-on étonné de voir que cette donnée est rapportée, sans être mise en doute, dans des revues bibliographiques (16), ou dans des études comparatives des fréquences CN (17).

En définitive, nous admettons que les fréquences CN actives en diffusion de l'anion $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ sont :

Vibration symétrique	2105 cm^{-1}
Vibration dégénérée	2094 cm^{-1}

et que la fréquence ν_1 de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ se situe au voisinage de 2110 cm^{-1} .

La superposition des différents systèmes de raies interdit toute mesure significative de facteurs de dépolarisation. Signalons toutefois que le facteur global de dépolarisation du système de raies observé sur la solution D (raies de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ et de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$), obtenu en prenant une ouverture de fente telle que les raies ne sont plus séparées, est voisine de 0,35.

Nous avons réuni, dans un tableau récapitulatif, les différentes fréquences, CN en cm^{-1} , des anions dérivés du cuivre et de l'argent monovalents.

(Voir tableau page suivante)

$M(CN)_2^-$		$M(CN)_3^{2-}$		$M(CN)_4^{3-}$	
ψ_1	ψ_3	$\psi_{\text{Sym.}}$	$\psi_{\text{Dég.}}$	ψ_1	ψ_6
Cu 2110 (?) (a)	2125 (b)	2105 (a)	2094 (a) (b)	2092 (a)	2077 (a) (b)
Ag 2141 (a) (b)	2135 (b)	2110 (a)	2107 (a) (b)	2098 (a)	2094 (a) (b)

Tableau II.

(a) Valeurs obtenues dans le présent travail.

(b) valeurs tirées des différents mémoires déjà cités de JONES et PENNEMAN.

TYPE $M(CN)_4$ PLAN CARRE.

Configuration électronique : $d s p^2$

Groupe de symétrie : D_{4h}

Fréquences CN ψ_1 - Type A_{1g} - Active en diffusion seulement $0 < \rho < 6/7$.

ψ_4 - Type B_{2g} - Active en diffusion seulement $\rho = 6/7$

(Figure 5) ψ_{16} - Type E_u - Active en absorption seulement.

Tous les complexes dont nous avons parlé jusque là dérivait de cations comportant une sous-couche d externe complète à 10 électrons. Parmi les complexes dérivant de cations à sous-couche d incomplète, de configuration $d s p^2$ ou $d^2 s p^3$, un grand nombre absorbe dans le visible et il n'est souvent plus possible d'en prendre le spectre Raman. Lorsque cette absorption est limitée au violet et au bleu, il reste la possibilité d'exciter le spectre Raman par la raie verte du mercure (5460 Å) qui est très intense ; mais alors les conditions expérimentales sont radicalement différentes : le spectre Raman apparaît dans la région du jaune où les spectrographes à prismes sont plus dispersifs et où les émulsions photographiques sont plus lentes et si, pour obtenir seulement les fréquences d'un spectre Raman, on peut passer outre ces difficultés, se contentant d'une précision limitée dans la mesure des fréquences, il devenait pour nous impossible d'effectuer des mesures d'intensité par notre méthode. C'est pourquoi nous nous sommes limités aux complexes incolores. Parmi les complexes incolores, à sous-couche d incomplète, les tétracoordinés de structure plane (configuration $d s p^2$), avec $Au(CN)_4^-$, K , $Pd(CN)_4^{2-}$, K_2 et $Pt(CN)_4^{2-}$, K_2 cons-

tituent le groupe le plus homogène. Ce sont ces corps que nous avons étudiés.

TETRACYANOAUATE (III) DE POTASSIUM - $\text{Au}(\text{CN})_4 \text{K}$.

Ce corps se trouve dans le commerce. On ne possède sur lui aucune donnée de solubilité, à notre connaissance, mais il est certain qu'il est peu soluble à froid. Il peut être recristallisé dans l'eau avec un excellent rendement. Après deux recristallisations, nous avons préparé une solution saturée que nous avons étudiée.

Contrairement à ce que nous avons observé sur les spectres de tous les autres complexes cyanés, les raies correspondant à l'atome central (vibrations ν_2 et ν_5 de la figure 5) sont aussi intenses que les raies des vibrations CN. Elles se situent vers 470 cm^{-1} .

Quant aux raies CN, elles sont mal séparées ; nous avons trouvé les fréquences suivantes :

$$\nu_1 (\text{A}_{1g}) \quad 2212 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4 (\text{B}_{2g}) \quad 2202 \text{ cm}^{-1}$$

J.P. MATHIEU et H. POULET (6) ont donné 2207 et 2197 cm^{-1} , trouvant la même différence de 10 cm^{-1} .

Pour des raies voisines, il est impossible de mesurer les facteurs de dépolarisation de chaque raie. Mais, si on ouvre la fente du spectrographe jusqu'à obtenir une seule bande, pratiquement symétrique, on peut mesurer le facteur global de dépolarisation. On trouve :

$$\rho_n = 0,29$$

TETRACYANOPALLADATE (II) DE POTASSIUM - $\text{Pd}(\text{CN})_4 \text{K}_2$.

Ce corps peut se préparer en dissolvant du cyanure de palladium dans une solution de cyanure de potassium ; le cyanure de palladium, insoluble dans l'eau, s'obtient lui-même par précipitation, à partir d'un sel commercial de palladium divalent et de cyanure de potassium.

J.P. MATHIEU et S. CORNEVIN (5) ont étudié le spectre Raman de la solution du sel de sodium et ils ont observé une certaine fluorescence qui n'était pas gênante pour la mesure des fréquences. Nous avons pris le spectre de la solution du sel de potassium et, en dépit de multiples recristallisations du sel, nous avons toujours obtenu des solutions fluorescentes ; Monsieur J.P. MATHIEU, Professeur à la Sorbonne, a mis à notre disposition

l'échantillon de sel sodique sur lequel il avait travaillé,* et nous avons retrouvé la même fluorescence dans la solution. Nous en avons déduit que cette fluorescence, qui se retrouve dans des échantillons d'origines différentes, ne provient pas d'une impureté, comme c'est souvent le cas, mais de l'anion palladocyanure lui-même, et cela nous a interdit toute mesure d'intensité.

TETRACYANOPLATINATE (II) DE POTASSIUM - $\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{K}_2$.

On trouve dans le commerce le sel de baryum ; le sel de potassium peut donc se préparer en précipitant le baryum de la solution du sel commercial par du sulfate de potassium. Par concentration du filtrat et refroidissement, on obtient des aiguilles très fines de $\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{K}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, blanc verdâtre, que l'on peut recristalliser dans l'eau ; pour obtenir un bon rendement dans les recristallisations, on a intérêt à abaisser la température jusqu'à 0° C. On ne possède pas de données de solubilité sur ce corps, mais il est beaucoup plus soluble que le complexe de l'or précédemment étudié. Nous avons travaillé sur une solution contenant 16 g de sel anhydre pour 100 ml d'eau.

Nous retrouvons, avec ce corps, des raies de vibration CN très intenses par rapport aux autres raies du spectre. Nous avons trouvé les fréquences suivantes :

$$\nu_1 (\text{A}_1\text{g}) \quad 2167 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4 (\text{B}_2\text{g}) \quad 2148 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$$

en bon accord avec les valeurs données par J.P. MATHIEU et S. CORNEVIN (5) (2168 et 2149 cm^{-1}). En revanche, nous ne trouvons pas de fluorescence notable, contrairement à ces auteurs.

Les fréquences sont bien séparées et on peut se livrer à des mesures d'intensité. Nous avons mesuré le facteur de dépolarisation de la raie ν_1 , le rapport des intensités des raies dans le spectre i et le facteur global de dépolarisation, utilisant une fente très large.

La mesure du facteur de dépolarisation de ν_1 se fait par la méthode habituelle. On trouve :

$$\rho_n = 0,15$$

Pour obtenir le rapport des intensités des deux raies dans le spectre i,

* Nous tenons à l'en remercier bien vivement ici encore.

sons avons dû comparer l'intensité de ψ_4 dans le spectre I à celle de ψ_1 dans le spectre 1. Sachant que le facteur de dépolarisation de ψ_4 est 6/7, on peut calculer le rapport : $i_{A_{1g}} / i_{B_{2g}}$. En fait, il faut tenir compte des erreurs de convergence sous une forme que nous n'avons pas encore rencontrée. Il ne s'agit pas ici de corriger un facteur apparent de dépolarisation, mais de calculer l'intensité réelle d'une raie dans un des deux spectres à partir de son intensité apparente et du facteur de dépolarisation. Partant de la relation (14) du chapitre 2 et de l'équation évidente :

$$I_{app} + i_{app} = I_{corr} + i_{corr}$$

On trouve que :

$$\frac{i_{app}}{i_{corr}} = \frac{(1 - 2 C/n^2) \rho^2 + \rho + 2 C/n^2}{(1 - C/n^2) \rho^2 + (1 + C/n^2) \rho}$$

et :

$$\frac{I_{app}}{I_{corr}} = \frac{C/n^2 \rho^2 + \rho + 1 - C/n^2}{(1 - C/n^2) \rho + 1 + C/n^2}$$

Utilisant ces formules, on trouve que :

$$\frac{i_{A_{1g}}^{app}}{i_{A_{1g}}^{corr}} = 1,40 \qquad \frac{I_{B_{2g}}^{app}}{I_{B_{2g}}^{corr}} = 0,99$$

Par la méthode habituelle on trouve :

$$\frac{I_{B_{2g}}^{app}}{i_{A_{1g}}^{app}} = 2,4$$

soit :

$$\frac{I_{B_{2g}}^{corr}}{i_{A_{1g}}^{corr}} = 3,4 \qquad \text{et encore :} \qquad \frac{i_{B_{2g}}}{i_{A_{1g}}} = 2,9$$

Quant au facteur global de dépolarisation, nous l'avons trouvé de 0,40

On pourrait le calculer d'après les résultats précédents :

$$f_{g1} = \frac{0,15 I_{A_{1g}} + (0,15 \times 2,9) I_{A_{1g}}}{I_{A_{1g}} + 7/6 (0,15 \times 2,9) I_{A_{1g}}} = -0,39$$

ce qui tend à confirmer l'ensemble de ces mesures.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) H. POULET et J.P. MATHIEU - C.R. Acad. Sci. (1959) 248 , 2079.
- (2) L. JONES - J. chem. Phys. (1957) 26 , 1578.
- (3) L. JONES - J. chem. Phys. (1957) 27 , 468.
- (4) H. BERNSTEIN et G. ALLEN - J. opt. Soc. Am. (1955) 45 , 237.
- (5) J.P. MATHIEU et S. CORNEVIN - J. Chim. Phys. (1939) 36 , 271.
- (6) J.P. MATHIEU et H. POULET - C.R. Acad. Sci. (1959) 248 , 2315.
- (7) A.S. CORBET (1926) - Cité par A. SEIDELL, Solubilities of inorganic and metal organic compounds Vol I, p. 615 (3e ed.) Van Nostrand N.Y. (1953).
- (8) H. BASSETT et A.S. CORBET - J. chem. Soc. (1924) 125 , 1660.
- (9) H. POULET et J.P. MATHIEU - Spectrochim. Acta (1959) 11 , 932.
- (10) R. PENNEMAN et L. JONES - J. chem. Phys. (1956) 24 , 293.
- (11) BODLANDER et EBERLINE - Z. anorg. chem. (1904) 39 , 197.
- (12) BUEHRER, WARTMAN et NUGEN - J. amer. chem. Soc. (1927) 44 , 1271.
- (13) L. JONES et R. PENNEMAN - J. chem. Phys. (1954) 22 , 965.
- (14) GROSSMANN et VON DER FORST - Z. anorg. chem. (1905) 43 , 97.
- (15) N. PAL et P. SEN GUPTA - Indian J. of Physics. (1930) 5 , 611.
- (16) J.H. HIBBEN - Chem. Rev. (1933) 13 , 454.
- (17) M.F. AMR el-SAYED et R.K. SHELIN - Jn inorg. nucl. Chem. (1958) 6 , 107.

Chapitre IV

I N T E R P R E T A T I O N des R E S U L T A T S

ABANDON DE L'HYPOTHESE DE WOLKENSTEIN.

Le lecteur a déjà pu se rendre compte, à l'énoncé de nos résultats expérimentaux qu'aucune des conséquences de l'hypothèse de WOLKENSTEIN n'est vérifiée par l'expérience.

Dans les complexes de type M (CN)₂, le facteur de dépolarisation de la raie A_{1g} n'est pas constant Nous rappelons les résultats :

	Hg (CN) ₂	Ag (CN) ₂ ⁻	Au (CN) ₂ ⁻
ρ_n	0,26	0,27	0,34

En outre, l'intensité de cette raie aurait dû être égale à 2% près dans tous les complexes. Or, nous avons vu que le rapport $I_t \left[\text{Ag (CN)}_2^- \right] / I_t \left[\text{Au (CN)}_2^- \right]$ était nettement différent de l'unité, en dépit des erreurs qui entachaient cette mesure.

Dans la série des complexes de type M (CN)₄ tétraédrique, nous avons vu que, selon la théorie de WOLKENSTEIN, le rapport des intensités des raies CN de type A₁ et F₂ devait rester constant dans tous les complexes. Ce rapport a été mesuré directement dans le cas du Cu (CN)₄ K₃ et peut être calculé d'après le facteur global de dépolarisation quand les raies ne sont pas séparées ; en effet, on a la relation évidente :

$$\rho_n = \frac{6 I_t (F_2)}{13 I_t (A_1) + 7 I_t (F_2)}$$

soit encore :

$$I_t(A_1)/I_t(F_2) = \frac{6 - 7 \rho_n}{13 \rho_n}$$

ou I_t représente l'intensité totale de la raie.

Les résultats sont les suivants :

$Zn(CN)_4^{2-}$	$Cd(CN)_4^{2-}$	$Hg(CN)_4^{2-}$	$Cu(CN)_4^{3-}$	$Ag(CN)_4^{3-}$
$I_t(A_1)/I_t(F_2)$ 2,10	1,77	1,11	0,66	1 à 2

Enfin dans la série des $M(CN)_4$ carrés, nous n'avons pas pu faire de nombreuses mesures. Seule serait possible la comparaison du facteur global de dépolarisation dans $Au(CN)_4^-$ et $Pt(CN)_4^{2-}$. Mais nous avons déjà signalé que, dans $Au(CN)_4^-$, l'intensité des raies ν_2 et ν_5 est loin d'être négligeable devant celle de ν_1 et ν_4 et les calculs que nous avons faits ne sont pas applicables à ce cas.

MOTIF MOLECULAIRE ET TENSEUR ASSOCIE.

Nous voyons donc que l'hypothèse de WOLKENSTEIN ne constitue même pas une approximation grossière. Revenons une dernière fois sur cette hypothèse : elle consistait à affecter chaque liaison, dans la molécule au repos, d'un tenseur de polarisabilité, dont les coefficients étaient indépendants de la nature chimique des atomes voisins ; dans la molécule vibrante, on supposait que les coefficients du tenseur de polarisabilité de liaison étaient fonction de la seule distance internucléaire de la liaison considérée et ne dépendaient ni de l'orientation relative de la liaison dans la molécule, ni des longueurs des liaisons adjacentes. Sur cette base là, et connaissant les mouvements relatifs des atomes dans une vibration déterminée, on calculait le tenseur dérivé de polarisabilité de la molécule pour la vibration considérée.

Il est donc incorrect de décomposer les variations de polarisabilité de la molécule vibrante en contributions caractéristiques des liaisons. Mais nous pouvons opérer une nouvelle décomposition qui ne repose que sur des considérations de symétrie et ne fait appel à aucune hypothèse physique. Dans une molécule qui possède au moins un élément de symétrie, on peut isoler, par la pensée, le motif qui, répété par les opérations de symétrie du groupe auquel appartient la molécule redonne la molécule. Pour tous les cyanures complexes que nous avons étudiés, ce motif est constitué par le groupement $M - C \equiv N$. Il est, dans tous les cas, possible de considérer les variations de polarisabilité de la molécule

vibrante comme la somme tensorielle des variations de polarisabilité du motif, c'est à dire que le tenseur dérivé de la molécule pour une vibration fondamentale donnée, est la somme des tenseurs associés au motif moléculaire. Ces tenseurs associés au motif peuvent être considérés comme les dérivés d'un tenseur de polarisabilité du motif par rapport à la coordonnée normale qui décrit la vibration considérée. Ils dépendent :

- 1/ Du mode de vibration,
- 2/ De la molécule contenant le motif.

Dans une même molécule et pour un même mode de vibration, les tenseurs des différents motifs sont, par raison de symétrie, égaux entre eux. Il y a donc un seul tenseur du motif par molécule et par mode de vibration et nous le noterons :

$$\left| e_p \right| = \begin{vmatrix} e_{\perp}^p & 0 & 0 \\ 0 & e_{\perp}^p & 0 \\ 0 & 0 & e_{\parallel}^p \end{vmatrix}$$

pour la p ème fondamentale, le motif étant rapporté à ses axes principaux.

Les coefficients du tenseur dérivé moléculaire se calculent en fonction des $e_{\perp}^p$ et $e_{\parallel}^p$ par une relation analogue à (32) du chapitre I.

$$\epsilon_{jk} = \sum_{n=1}^N (\pm 1) (e_{\parallel}^p - e_{\perp}^p) (n,j) (n,k) + e_{\perp}^p \delta_{jk} \quad (3)$$

Où n rappelle qu'il s'agit du n ème motif dans la molécule, N étant le nombre total de motifs.

(n,j) et (n,k) sont les cosinus directeurs de l'axe du n ème motif par rapport aux axes Oj et Ok.

δ_{jk} est le symbole de KRONECKER.

Enfin (± 1) est un facteur de phase dont la signification est évidente dans une vibration symétrique, il est égal à + 1 pour tous les motifs ; dans une vibration antisymétrique, il est égal à + 1 pour la moitié des motifs et à - 1 pour les motifs dont les déformations sont en opposition de phase avec celles des précédents.

On peut s'interroger sur l'intérêt de cette opération jusqu'ici purement formelle. Nous verrons comment elle nous permet de comparer les variations de polarisabilité du motif, au cours des vibrations CN, dans tous les complexes étudiés.

Nous avons précisé que le tenseur du motif dépend du mode de vibration. On

peut se demander si les tenseurs correspondant aux différentes vibrations CN d'une même molécule ne sont pas égaux, alors que les fréquences sont très voisines, quelquefois confondues, et que les déformations du motif sont les mêmes. Aucune expérience cruciale ne permet de vérifier cette hypothèse, mais une de ces conséquences se trouve vérifiée par l'expérience.

Dans les $M(CN)_4$ carrés, les tenseurs dérivés moléculaires pour les vibrations ν_1 et ν_4 actives en diffusion, calculés selon l'équation (3), s'écrivent :

$$\left| \epsilon_{\nu_1} \right| = \begin{vmatrix} 2(e_{\parallel}^1 + e_{\perp}^1) & 0 & 0 \\ 0 & 2(e_{\parallel}^1 + e_{\perp}^1) & 0 \\ 0 & 0 & 4e_{\perp}^1 \end{vmatrix}$$

$$\left| \epsilon_{\nu_4} \right| = \begin{vmatrix} 2(e_{\parallel}^4 - e_{\perp}^4) & 0 & 0 \\ 0 & -2(e_{\parallel}^4 - e_{\perp}^4) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Le rapport des intensités des raies dans le spectre i, qui est égal au rapport des anisotropies de ces tenseurs, sera :

$$\frac{i(\nu_4)}{i(\nu_1)} = 3 \frac{(e_{\parallel}^4 - e_{\perp}^4)^2}{(e_{\parallel}^1 - e_{\perp}^1)^2} \quad (4)$$

Or, nous avons trouvé dans $Pt(CN)_4^{2-}$ que le rapport $i(\nu_4)/i(\nu_1)$ était égal à 2,9. Si on se souvient que cette valeur a été calculée à partir de deux résultats expérimentaux, on admettra qu'aux erreurs d'expérience près :

$$(e_{\parallel}^4 - e_{\perp}^4)^2 = (e_{\parallel}^1 - e_{\perp}^1)^2$$

Ce résultat nous paraît être une indication suffisante pour admettre que :

$$e_{\parallel}^4 = e_{\parallel}^1 \quad \text{et} \quad e_{\perp}^4 = e_{\perp}^1$$

Nous aurons d'ailleurs l'occasion d'y revenir.

Nous admettrons donc que, pour toutes les vibrations de valence CN d'une même molécule, le motif $M-C\equiv N$ peut être caractérisé par un seul tenseur dérivé de polari-

sabilité, c'est à dire par deux coefficients $e_{\parallel}$ et $e_{\perp}$ d'où l'indice p a disparu.

Nous pouvons maintenant calculer les expressions des intensités des raies et de leur facteur de dépolarisation en fonction de $e_{\parallel}$ et $e_{\perp}$ pour les trois types de complexes étudiés. Voici les résultats :

TYPE M (CN)₂ - VIBRATION ν_1 (A_g).

$$|\epsilon| = \begin{vmatrix} 2 e_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & 2 e_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 2 e_{\parallel} \end{vmatrix}$$

$$I_{\text{totale}} (\nu_1) = K' m I_0 \left[20(e_{\parallel} + 2 e_{\perp})^2 + 52 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right] \quad (5)$$

$$\rho_n = \frac{2 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2}{4 e_{\parallel}^2 + 9 e_{\perp}^2 + 2 e_{\parallel} e_{\perp}} \quad (6)$$

Type M (CN)₄ TETRAEDRIQUE. - VIBRATION ν_1 (A₁).

$$|\epsilon| = \begin{vmatrix} \frac{4}{3} (e_{\parallel} + 2 e_{\perp}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4}{3} (e_{\parallel} + 2 e_{\perp}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{3} (e_{\parallel} + 2 e_{\perp}) \end{vmatrix}$$

$$I (\nu_1) = K' m I_0 \left[80 (e_{\parallel} + 2 e_{\perp})^2 \right] \quad (7)$$

VIBRATION ν_6 (F₂)

$$|\epsilon| = \begin{vmatrix} 0 & \frac{4}{3} (e_{\parallel} - e_{\perp}) & 0 \\ \frac{4}{3} (e_{\parallel} - e_{\perp}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$I_{\text{totale}} (\nu_6) = K' m I_0 \left[208 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right] \quad (8)$$

TYPE M (CN)₄ CARRE.

Nous avons déjà donné les tenseurs dérivés moléculaires pour ν_1 et ν_4

Les relations d'intensité sont les suivantes :

$$I_{\text{totale}} (\nu_1) = K' m I_0 \left[80 (e_{\parallel} + 2 e_{\perp})^2 + 52 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right] \quad (9)$$

$$I (\nu_1) = K' m I_0 \left[80 (e_{\parallel} + 2 e_{\perp})^2 + 28 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right] \quad (10)$$

$$i (\nu_1) = K' m I_0 \left[24 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right] \quad (11)$$

$$I_{\text{totale}} (\nu_4) = K' m I_0 \left[156 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right] \quad (12)$$

$$I (\nu_4) = K' m I_0 \left[84 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right] \quad (13)$$

$$i (\nu_4) = K' m I_0 \left[72 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right] \quad (14)$$

Les symboles m et I_0 ont le même sens qu'au chapitre I. Dans toutes ces formules, les termes contenant la fréquence ont été intégrés à la constante K' , car, en définitive, nous ne comparons que les intensités des raies d'un même spectre dont les fréquences demeurent très voisines.

FACTEUR GLOBAL DE DEPOLARISATION.

Dans les spectres des complexes ne présentant qu'une raie CN, alors que la théorie en prévoyait deux, nous avons déterminé un facteur global de dépolarisation, défini mathématiquement par $\sum i / \sum I$. Nous allons voir quelle signification physique il convient de donner à cette grandeur.

Lorsque les différentes fréquences CN ne sont pas séparées, le classement des vibrations en modes fondamentaux devient arbitraire, et, par superposition de ces modes de même fréquence, sans relation de phase, on doit obtenir les vibrations incohérentes des vibreurs $M - C \equiv N$, quasi indépendantes du point de vue mécanique. Nous avons admis, en outre, que les variations de polarisabilité du motif sont les mêmes dans toutes les vibrations fondamentales d'une même molécule ou le motif subit les mêmes déformations. Dans ces conditions, pour l'intensité totale et le facteur de dépolarisation de la raie unique, issue des vibrations incohérentes du motif, tout se passe comme si la molécule était caractérisée par un tenseur dérivé qui ne serait autre que celui du motif multiplié par le nombre de motifs contenus dans la molécule, soit n . L'intensité totale de cette raie est donc égale à celle de la raie que donnerait la vibration du motif isolé, multipliée par n^2 ; le facteur global de dépolarisation est égal au facteur de dépolarisation de cette raie fictive, soit :

$$\rho_n = \frac{2 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2}{4e_{\parallel}^2 + 9e_{\perp}^2 + 2e_{\parallel} e_{\perp}} \quad (15)$$

On peut aisément vérifier cette proposition dans les $M (CN)_4$ tétraédriques et carrés .

Cette remarque est plus qu'une simple spéculation mathématique. Lorsque nous ignorons la structure exacte du complexe, comme c'est le cas pour $Ag (CN)_3^{2-}$, nous pouvons encore affirmer que le facteur global de dépolarisation des raies CN est donné par la relation (15), et l'information est la même que si la structure du complexe était connue.

En définitive toutes nos mesures permettent d'atteindre, soit directement, soit par le calcul, ce facteur global de dépolarisation.

LE RAPPORT $e_{\perp} / e_{\parallel}$.

Etant donnée la forme de la relation (15), nous ne pouvons pas atteindre, même dans une échelle arbitraire, les valeurs numériques des coefficients $e_{\parallel}$ et $e_{\perp}$, mais seulement leur rapport, que nous désignerons par R.

$$R = e_{\perp} / e_{\parallel}$$

et les valeurs mathématiquement possibles de R sont les solutions de l'équation :

$$(9\rho - 2) R^2 + (2\rho + 4) R + 4\rho - 2 = 0 \quad (16)$$

Il y a chaque fois deux déterminations, la positive et la négative. Nous donnons ci-dessous les deux valeurs de R pour chaque complexe étudié.

	Hg (CN) ₂	Ag (CN) ₂ ⁻	Au (CN) ₂ ⁻
ρ	0,26	0,27	0,34
R {	(+) 0,21	0,20	0,13
	(-) -13,5	-10,8	-4,55
	Cu (CN) ₂ ⁻ et Cu (CN) ₃ ²⁻		Ag (CN) ₃ ²⁻
ρ	0,35		0,29
R {	(+) 0,12		0,18
	(-) -4,20		-7,70

		Zn (CN)_4^{2-}	Cd (CN)_4^{2-}	Hg (CN)_4^{2-}	Cu (CN)_4^{3-}	Ag (CN)_4^{3-}
ρ		0,17 ⁵	0,20	0,28	0,38	de 0,2 à 0,3
R	(+)	0,31	0,27	0,19	0,10	de 0,17 à 0,27
	(-)	9,93	21,7	-9,0	-3,5	de -6,7 à 21,7

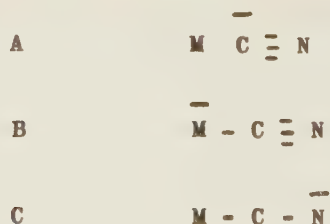
		Au (CN)_4^-	Pt (CN)_4^{2-}
ρ		0,29	0,40
R	(+)	0,18	0,08
	(-)	-7,70	-3,1

Nous avons mis, dans ce tableau, sous la rubrique " Cu (CN)_2^- " et " Cu(CN)_3^{2-} ", le facteur de dépolarisation, et les deux valeurs R, correspondant à la raie non séparée considérée comme la superposition des raies CN des deux espèces ioniques. Il s'agit donc de valeurs moyennes qui sont utilisables, comme nous le montrerons en temps opportun.

En considérant ces résultats, on peut voir que seule la détermination positive conduit à une suite de valeurs raisonnable. Il serait en effet peu vraisemblable que dans une série homogène comme les M (CN)_4^{2-} (M-Zn, Cd, Hg), à des variations régulières de ρ correspondissent des variations discontinues de R (+ 9,93, + 21,7, - 9,0). Ce sont donc les valeurs de R correspondant à la détermination positive que nous adopterons et dont nous allons interpréter les variations.

LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES COMPLEXES CYANES DES ELEMENTS DE TRANSITION.

L. PAULING (1) (2) admet que les complexes cyanés des éléments de transition peuvent être représentés par trois formules en résonance :



Nous ne représentons dans ces formules que la charge négative apportée par l'ion CN^- . La formule A correspond à la liaison purement ionique, où toute la charge négative demeure

sur le groupement C - N. Les formules B et C correspondent à la liaison covalente carbone-métal. Dans B, la charge négative est cédée au métal, sur lequel se trouvera concentrée toute la charge de l'anion. Dans C enfin, une liaison Π s'établit entre le métal et le carbone par les électrons d de l'avant dernière couche du métal, utilisant une orbitale p rendue vacante par résonnance sur l'atome de carbone. La charge négative est alors reportée sur l'atome d'azote.

Les poids respectifs de la formule ionique d'une part et des deux formules covalentes d'autre part sont fixés par les électronégativités du métal et du groupement C $\equiv$ N. Pour prévoir ensuite comment le pourcentage de covalence se répartit entre les formules B et C, on peut, connaissant le pourcentage ionique, calculer quelle serait la charge réelle de l'atome central si seule la formule B représentait la liaison covalente ; cette charge serait en général négative et pourrait atteindre des valeurs peu vraisemblables : (- 2,4 sur Cu dans $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$). C'est par l'établissement de liaisons Π carbone-métal que l'atome central se libèrera de cet excès de charges négatives, et le poids de la formule C sera d'autant plus grand que cet excès sera plus important.

Depuis la suggestion de PAULING de nombreux travaux théoriques et expérimentaux sont venus corroborer cette hypothèse. G. KIMBALL (3) a traité le problème du seul point de vue de la symétrie ; par les méthodes de la théorie des groupes, il déduit le nombre maximum de liaisons que peut former un atome central dans une configuration donnée ; deux éléments interviennent essentiellement dans ce problème : la disposition des liaisons σ , c'est-à-dire la configuration de l'atome central, et la symétrie des orbitales p et d de l'atome central éventuellement utilisables pour former des liaisons Π . Pour les configurations qui nous intéressent, le nombre de liaisons que l'on peut former à l'aide d'électrons d est de 2 pour les configurations sp , sp^2 et sp^3 , et 3 pour la configuration dsp^2 .

Plus tard, H. JAFFE (4), utilisant la méthode des orbitales moléculaires, a étudié la formation de liaison à l'aide d'orbitales d pures ou d'hybrides d_p de l'atome central et d'une orbitale p d'un atome lié. Il montre que ces liaisons sont énergétiquement stables, que cette stabilité est augmentée par conjugaison dans les configurations dsp^2 et d^2sp^3 . Enfin, il conclut que ces liaisons Π ne sont fortes que lorsque l'atome central porte une charge positive après l'établissement des liaisons σ . Cette dernière conclusion en contradiction avec ce que nous avons dit précédemment, nous paraît aussi contraire aux faits expérimentaux. En effet, on ne peut concevoir l'existence et la stabilité du nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qu'en admettant que le nickel forme des liaisons Π avec les atomes de

carbone.* par une étude des constantes de force et des distances interatomiques, R. NYHLÖM et L. SHORT (6) ont montré que les liaisons nickel carbone et carbone-oxygène sont toutes des liaisons doubles, dans cette molécule.

Mais alors, selon les prévisions théoriques de JAFFE, avec les cations isoélectroniques de Ni (0), à savoir Cu (I), Zn (II) et Ga (III), on devait obtenir des carbonyles d'autant plus stables que la charge positive du cation serait plus grande ; or ces dérivés n'existent pas. En revanche, on connaît les complexes cyanés suivants, tous isoélectroniques de Ni (CO)₄, Ni (CN)₄⁴⁻, Cu (CN)₄³⁻ et Zn (CN)₄²⁻ ; la stabilité du premier ne s'explique que par l'établissement de doubles liaisons Ni - C ; quant aux autres, ils sont stabilisés à la fois par l'énergie électrostatique de la forme ionique et par les doubles liaisons métal-carbone qui peuvent être moins fortes que dans Ni (CN)₄⁴⁻ et Ni (CO)₄. Ainsi, on peut s'expliquer pourquoi Ni (CO)₄ et Zn (CN)₄²⁻ existent et non Zn (CO)₄²⁺, contrairement aux prévisions théoriques de JAFFE.

Remarquons au passage que l'existence de quatre doubles liaisons Ni -C dans Ni (CO)₄, de configuration sp^3 , est en contradiction avec les prévisions de KIMBALL qui fixait à 2 le nombre maximum de liaisons π que peut former un atome central dans cette configuration. Il y a là un problème qui ne paraît pas élucidé.

De simples considérations de densité, permettent de mettre en évidence l'existence et l'importance des liaisons π métal-carbone dans les cyanures complexes. W. HIEBER, R. NAST et J. FLOSS (7), puis W. HIEBER et O. VOHLER (8) montrent que, dans une série de sels dérivant d'anions isoélectroniques, comme Ni (CN)₄ K₄, Cu (CN)₄ K₃ et Zn (CN)₄ K₂, le volume de l'anion diminue avec le numéro atomique de l'atome central.

	Densité absolue (g/cm ³)	Volume par poids de formule (cm ³)	Incrément anionique (cm ³)
Zn (CN) ₄ K ₂	1,65	150	118
Cu (CN) ₄ K ₃	2,02	141	93
Ni (CN) ₄ K ₄	2,09	153	89

Le volume de l'ion-gramme de potassium est pris égal à 16 cm³.

Les auteurs expliquent la contraction de l'anion par l'établissement de liaisons π de plus en plus fortes.

* J KETELAAR ne partage pas ce point de vue (5), mais ne propose aucune solution au problème de l'existence de Ni (CO)₄.

Enfin J. CHATT et ses collaborateurs (9) (10) (11), par des considérations cinétiques et thermodynamiques, concluent aussi à l'existence de liaisons π dans les complexes des métaux de transition, lorsque les atomes coordonnés présentent des orbitales vacantes convenables.

En guise de conclusion, nous dirons que l'existence de liaisons π entre l'atome central et les atomes coordonnés dans les complexes des métaux de transition est bien établie, que l'importance de ces liaisons croît, pour une configuration donnée, avec la charge négative de l'atome central calculée après l'établissement des liaisons σ , compte tenu de leur caractère ionique partiel. Quant au nombre maximum de liaisons que peut former l'atome central dans une configuration donnée, ou, ce qui revient au même, l'influence de la configuration sur la tendance à la formation de liaisons π , il est difficile d'en tenir compte puisque la théorie et l'expérience sont en désaccord flagrant sur ce point. Nous allons voir maintenant qu'elle est l'influence de la structure électronique sur les spectres de vibration.

SPECTRES DE VIBRATION ET STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CYANURES COMPLEXES.

La fréquence de la vibration de valence CN dans les nitriles organiques est comprise entre 2250 et 2280 cm^{-1} . Dans les cyanures complexes, elle est toujours inférieure à ces valeurs et varie dans de plus grandes proportions : de 1985 cm^{-1} dans $\text{Ni}(\text{CN})_4^{4-}$, elle s'élève à 2212 cm^{-1} dans $\text{Au}(\text{CN})_4^-$. Deux groupes d'auteurs se sont indépendamment intéressés à ce problème (12) (13) et ont abouti à des conclusions que l'on peut présenter sous la forme synthétique suivante :

A la formule "A", correspondrait la fréquence de l'ion cyanure, soit 2083 cm^{-1} .

A la formule "B", correspondrait la fréquence CN des nitriles, aux environs de : 2260 cm^{-1} .

Enfin à la formule "C", ou la liaison CN est double, correspondrait une fréquence bien inférieure aux précédentes.

La fréquence CN, dans un complexe donné, dépendra du poids relatif des trois formules qui peut être prévu d'après ce que nous avons dit plus haut.

Ainsi, dans une série isoélectronique de même configuration, la charge négative portée par l'atome central, en l'absence de liaisons π croîtrait quand décroît le numéro atomique de l'atome central, et la formule ionique C augmente au détriment de B (MATHIEU et POULET), l'influence du caractère ionique partiel et de ses variations étant

alors négligeable. On assiste aux variations suivantes :

	Zn (CN)_4^{2-}	Cu (CN)_4^{3-}	Ni (CN)_4^{4-}
Fréquence ν_6	2151 cm^{-1}	2077 cm^{-1}	1985 cm^{-1}

De même, dans des complexes de même configuration formés à l'aide d'un même métal, mais dans des états d'oxydation formels différents, la fréquence décroît avec le degré d'oxydation (MATHIEU et POULET). Ici le poids de la formule "A" ne doit pas varier d'un complexe à l'autre :

	Fe (CN)_6^{3-}	Fe (CN)_6^{2-}
Fréquence ν_1 (total sym.)	2131 cm^{-1}	2096 cm^{-1}

Dans une série homologue de complexes de même configuration formés avec des métaux d'un même groupe, seule demeure l'influence de l'électronégativité du métal dont dépend le caractère ionique partiel de la liaison métal-carbone. Lorsqu'elle croît, ce caractère diminue * et la fréquence augmente (AMR EL-SAYED et SHELINE). C'est bien ce que l'on observe dans la série suivante :

	Ni (CN)_4^{2-}	Pd (CN)_4^{2-}	Pt (CN)_4^{2-}
Electronégativité métal selon HAISSINSKY (14)	1,7	2,0	2,1
Fréquence ν_1	2144 cm^{-1}	2159 cm^{-1}	2167 cm^{-1}

Mais la décroissance du poids de la formule ionique a aussi pour effet d'accroître la charge négative du métal, d'augmenter le poids de la formule "C" et, en définitive, de diminuer la fréquence. Ainsi, cet effet s'oppose au précédent, et, dans la série suivante, on peut constater que la fréquence ne varie pas avec l'électronégativité du métal,

* Les coefficients d'électronégativité des métaux sont toujours inférieurs à celui du carbone dans le radical CN. Croissance de l'électronégativité du métal et décroissance du caractère ionique de la liaison sont donc toujours synonymes.

	Zn (CN)_4^{2-}	Cd (CN)_4^{2-}	Hg (CN)_4^{2-}
Electronégativité du métal (HAISSINKY)	1,5	1,5	1,9
Fréquence ν_1	2142 cm^{-1}	2151 cm^{-1}	2148 cm^{-1}

Cette complexité de l'influence de l'électronégativité du métal semble avoir échappé à AMR EL - SAYED. et SHELINE.

Enfin, on peut ajouter la remarque suivante qu'aucun des deux groupes d'auteurs précités n'a faite : dans les différents complexes formés avec le même cation, dans le même état d'oxydation, la fréquence décroît lorsque le nombre de groupements coordonnés augmente, c'est-à-dire lorsqu'on accumule les charges négatives sur l'atome central et augmente le poids de la formule "C" au détriment de "B".

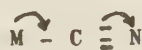
	Ag (CN)_2^-	Ag (CN)_3^{2-}	Ag (CN)_4^{3-}
Fréquence symétrique:	2141 cm^{-1}	2110 cm^{-1}	2094 cm^{-1}

F. COTTON (15) explique cette variation par une augmentation du caractère ionique de la liaison carbone-métal, explication qui n'est conforme à aucune théorie de la liaison de coordination.

Nous voyons donc que les variations des fréquences CN dans ces complexes s'expliquent aisément par leur structure électronique telle que l'a proposée PAULING. Nous ferons toutefois la remarque suivante. Dans une étude comparative générale de la structure électronique des cyanures complexes par les spectres de vibration, c'est la constante de force de la liaison CN qui devrait être prise en considération et non la fréquence CN qui dépend aussi, en toute rigueur, de la constante de force M - C. Une telle étude ne peut malheureusement pas être abordée tant que les données sur ces constantes de force demeureront fragmentaires.

Les spectres de vibration fournissent un deuxième ordre de renseignements. La séparation des fréquences CN correspondant à des types différents de vibration dans une même molécule varie beaucoup d'un complexe à un autre. Nulle dans les M (CN)_4 tétraédriques dérivés des métaux divalents, elle atteint 31 cm^{-1} dans Pt (CN)_4^{2-} , entre les modes A_{1g} et E_u (actif en absorption seulement). J.P. MATHIEU et H. POULET (13) ont donné une explication de ces variations. Nous la donnons ici sous une présentation légèrement différente.

Dans la vibration $M \overset{\leftarrow}{\equiv} C \overset{\rightarrow}{\equiv} N$, considérons les atomes dans leur position d'élongation maximum qui correspond à l'étirement de CN et à la contraction de MC ; leurs distances mutuelles sont alors plus favorables à l'établissement d'une liaison $d\pi(M) - p\pi(C)$ que dans la position d'équilibre, et, simultanément, moins favorables à l'établissement de deux liaisons $p\pi(C) - p\pi(N)$; autrement dit, le poids de la formule C a augmenté au détriment de celui de la formule B par rapport à ce qu'il était dans la position d'équilibre ; de même, dans l'autre position d'élongation maximum, c'est la formule B qui est favorisée au détriment de la formule C. Nous dirons que la vibration atomique $M \overset{\leftarrow}{\equiv} C \overset{\rightarrow}{\equiv} N$ est associée au déplacement électronique :



Lorsque les déplacements électroniques sont en phase dans les différents motifs (vibration symétrique), ils tendent à appauvrir puis à enrichir simultanément le métal en électrons ; ils s'opposent les uns aux autres, ce qui crée une force supplémentaire qui s'oppose à la vibration associée dont la fréquence est augmentée. Lorsque les déplacements électroniques dans les différents motifs s'opèrent avec des phases telles que la charge de l'atome central demeure constante (vibration antisymétriques ou dégénérées), ils se favorisent mutuellement et la fréquence sera moins grande que dans la vibration symétrique.

Alors que la fréquence CN, ou la moyenne des fréquences, était reliée à la structure électronique de la molécule au repos, la séparation des fréquences est reliée à la modification de cette structure au cours de la vibration. On peut prévoir qu'elle dépendra :

1/ Du poids total des formules covalentes, donc de l'électronégativité du métal

2/ Du nombre de charges disponibles pour le déplacement électronique par motif, c'est à dire de la charge de l'anion divisée par le nombre de groupements coordonnés.

Dans une série de complexes homologues formés avec les métaux d'un même groupe, dans le même état d'oxydation, la différence des fréquences ne dépend que de l'électronégativité du métal :

	Ni (CN) ₄ ²⁻	Pd (CN) ₄ ²⁻	Pt (CN) ₄ ²⁻
Electronégativité du métal			
(HAISSINKY)	1,7	2,0	2,1
$\psi_1 - \psi_4$	6 cm ⁻¹	12 cm ⁻¹	19 cm ⁻¹

	Ag (CN)_4^{3-}	Cu (CN)_4^{3-}
Electronégativité du métal		
(échelle de GORDY (16))	1,9	2,2
$\nu_1 - \nu_6$	4 cm^{-1}	15 cm^{-1}
	Ag (CN)_3^{2-}	Cu (CN)_3^{2-}
Electronégativité du métal		
(GORDY)	1,9	2,2
$\nu_{\text{sym.}} - \nu_{\text{non sym.}}$	3 cm^{-1}	11 cm^{-1}

Pour des complexes homologues, formés avec des métaux d'électronégativités voisines mais dans des états d'oxydation différents, la séparation des fréquences croît avec le nombre de charges disponibles, c'est à-dire ici, la charge de l'anion.

	Au (CN)_4^-	Pt (CN)_4^{2-}
$\nu_1 - \nu_4$	10 cm^{-1}	19 cm^{-1}

Le même effet se retrouve pour des complexes de même configuration, formés avec le même métal dans des états d'oxydation différents. (MATHIEU et POULET).

	Fe (CN)_6^{3-}	Fe (CN)_6^{4-}
$\nu_1 - \nu_6$	12 cm^{-1}	55 cm^{-1}

C'est encore cet effet d'augmentation des charges disponibles que l'on trouve dans les complexes formés avec le même métal, dans le même état d'oxydation, mais avec un nombre de groupes coordonnés différents. On peut s'en rendre compte en comparant la séparation des fréquences dans Ag (CN)_3^{2-} et Ag (CN)_4^{3-} ou encore dans Cu (CN)_3^{2-} et Cu (CN)_4^{3-} .

Il semble bien que la séparation des fréquences dépende aussi de la configuration du complexe. Comparons Pd (CN)_4^{2-} et Hg (CN)_4^{2-} ; les électronégativités des métaux sont voisines (2,0 et 1,9), et les charges sont égales, mais les configurations sont différentes ($d s p^2$ et $s p^3$). Dans le premier, la séparation est de 12 cm^{-1} , elle est nulle dans le second. La configuration $d s p^2$ semble donc plus favorable au déplacement électronique au cours de la vibration que la configuration $s p^3$. Ce fait est aisément

explicable ; dans les configurations faisant intervenir des orbitales d de l'avant dernière couche électronique, les liaisons sont plus courtes que dans les autres configurations et les atomes M et C sont respectivement mieux placés pour l'établissement de liaisons $d\pi(M) - p\pi(C)$, ou encore la variation de la distance $M - C$ entraîne de plus grandes différences de recouvrement des orbitales atomiques $d(M)$ et $p(C)$.

INTENSITES DANS LES SPECTRES RAMAN ET STRUCTURE ELECTRONIQUE.

Si nous avons insisté sur les relations entre les fréquences et la structure électronique et ses modifications au cours des vibrations, alors que notre contribution dans ce domaine se borne à des compléments et des mises au point, c'est que l'explication que nous donnons des variations du tenseur dérivé de polarisabilité du motif $M - C \equiv N$ dans les différents complexes repose sur des considérations analogues.

Nous poserons d'abord pour principe que les variations du tenseur dérivé du motif d'un complexe à un autre, soit encore les variations de R , qui est la grandeur que nous atteignons expérimentalement, sont essentiellement dues au fait que le déplacement électronique au cours de la vibration CN , n'a pas la même importance dans tous les complexes. Les variations de polarisabilité dues au seul déplacement électronique dans le motif seraient très grandes et concentrées selon la direction des liaisons ($e_{\parallel} \gg e_{\perp}$). En l'absence de déplacement électronique, pour une liaison $M - C$ purement ionique, les variations de polarisabilité du motif seraient plus faibles et presque isotropes. Ces différentes propositions s'appuient sur les faits expérimentaux suivants :

1 - Le soufre est caractérisé par la même électronégativité que le carbone dans toutes les échelles proposées (PAULING, GORDY ou HAISSINKY) ; avec l'anion $S - C \equiv N^{-}$, nous avons un exemple du cas limite où la liaison $S - C$ est purement covalente. Le déplacement électronique associé à la vibration $\vec{S} - C \equiv \vec{N}$ sera très important. La fréquence de cette vibration, 2065 cm^{-1} , indique d'ailleurs une forte contribution de la formule C dans la position d'équilibre. Nous avons étudié le spectre de la solution de $SCN\text{ NH}_4$. La raie à 2065 cm^{-1} est certainement parmi les plus intenses que l'on peut rencontrer en spectrographie Raman. Nous avons mesuré son facteur de dépolarisation ($\rho_n = 0,47$) ; il correspond à un tenseur dérivé de polarisabilité très anisotrope et à un rapport R très petit ($R = e_{\perp} / e_{\parallel} = 0,022$).

2 - A la limite de la liaison ionique, nous trouvons l'ion CN^{-} lui-même. Nous avons voulu mesurer le facteur de dépolarisation de la raie CN dans la solution de

cyanure de potassium ; mais, comme nous avons eu l'occasion de le dire, les solutions contenant l'ion cyanure sont toujours fluorescentes en dépit de nombreuses recristallisations. Notre méthode de mesure n'étant pas applicable, nous avons du revenir à la méthode classique qui consiste à déterminer la courbe caractéristique de l'émulsion, à convertir les diagrammes de densité optique des spectres en diagrammes de répartition énergétiques et à comparer enfin les aires des raies sur ces diagrammes. Nous trouvons ainsi $\rho_n = 0,07$. A cette valeur de ρ correspond, comme toujours, deux valeurs du rapport $e_{\perp} / e_{\parallel}$ dans le tenseur dérivé de l'ion CN^- , qui sont 0,50 et 2,50. La précision est mauvaise pour deux raisons :

a / La mesure de ρ est peu précise.

b / Au voisinage de l'isotropie, le facteur ρ varie lentement en fonction de $e_{\perp} / e_{\parallel}$; il suffit de se rappeler que pour $\rho = 0$ on a $e_{\perp} / e_{\parallel} = 1$.

Quoi qu'il en soit, le rapport $e_{\perp} / e_{\parallel}$ est supérieur à tout ce que nous avons vu jusqu'à présent et cela quelle que soit la détermination que l'on choisisse. De plus, l'intensité de la raie Raman de CN^- est relativement faible.

Dans les cyanures complexes, on peut donc s'attendre à ce que le rapport R augmente quand le caractère ionique partiel de la liaison augmente et que, pour un même poids de la formule A, le rapport R diminue quand l'importance du déplacement électronique associé à la vibration s'accroît, sous l'influence du nombre de charges disponibles ou de la configuration. Les résultats expérimentaux sont en général conformes à ces règles comme l'illustrent les comparaisons suivantes :

A - VARIATION DE L'ELECTRONEGATIVITE DU METAL.

	Ag (CN) ₂ ⁻	Au (CN) ₂ ⁻			
Electronegativité (HAISSINKY)	1,8	2,3			
R	0,20	0,13			
	Zn (CN) ₄ ²⁻	Cd (CN) ₄ ²⁻	Hg (CN) ₄ ²⁻		
Electronegativité (HAISSINKY)	1,5	1,5	1,9		
R	0,31	0,27	0,19		

	Ag (CN)_4^{3-}	Cu (CN)_4^{3-}
Electronégativité (GORDY)	1,9	2,2
R	0,17 à 0,27	0,10

	Ag (CN)_3^{2-}	Cu (CN)_3^{2-} et Cu (CN)_2^-
Electronégativité (GORDY)	1,9	2,2
R	0,18	0,12

Ces tableaux comparatifs nécessitent plusieurs précisions :

a / Entre Zn (CN)_4^{2-} et Cd (CN)_4^{2-} , le rapport R varie, alors que les électronégativités de Zn et de Cd sont sensiblement les mêmes dans toutes les échelles proposées.

Mais la différence de R entre ces deux complexes est faible et les difficultés pour représenter l'électronégativité par un nombre sont connues (17).

b / Dans la comparaison des complexes formés à l'aide de Cu^+ et d' Ag^+ nous employons l'échelle d'électronégativité de GORDY, la seule où le cuivre soit plus électro-négatif que l'argent. Dans celle d'HAISSINKY en particulier, ces électronégativités sont égales. Ce choix n'est pas arbitraire et est imposé par le fait expérimental suivant : HIEBER et coll..(8) ont donné, comme nous l'avons dit, les volumes anioniques de Zn(CN)_4^{2-} et Cu (CN)_4^{3-} ; la différence est de 25 cm^3 / mole. Nous avons mesuré la densité de : $\text{Ag (CN)}_4 \text{ K}_3$, et, utilisant la valeur de la densité de $\text{Cd (CN)}_4 \text{ K}_2$ trouvée dans la littérature, nous avons calculé par la même méthode que HIEBER les volumes anioniques correspondants :

	Densité absolue (g / cm^3)	Volume par poids de formule.	Incrément anionique
$\text{K}_2 \text{ Cd (CN)}_4$	1,85	159 cm^3	127 cm^3
$\text{K}_3 \text{ Ag (CN)}_4$	2,15	153 cm^3	105 cm^3

La différence entre les volumes anioniques n'est ici que de 22 cm^3 /mole.

Si on se souvient de la signification accordée à ces différences, on voit

que la différence du poids de la formule C est moins grande entre $\text{Cd} (\text{CN})_4^{2-}$ et $\text{Ag} (\text{CN})_4^{3-}$ qu'entre $\text{Zn} (\text{CN})_4^{2-}$ et $\text{Cu} (\text{CN})_4^{3-}$ dont les volumes étaient différents de $25 \text{ cm}^3 / \text{mole}$. Cela ne peut provenir que des différences d'électronégativité entre Zn et Cd d'une part et Cu et Ag d'autre part. Comme les électronégativités de Zn et Cd sont voisines, il faut admettre que Cu est plus électronégatif que Ag, ce qui justifie l'emploi de l'échelle de GORDY pour comparer ces deux métaux.

B - VARIATION DU NOMBRE DE CHARGES DISPONIBLES.

Nous comparerons entre eux des complexes formés avec le même cation, mais avec un nombre variable de groupements coordonnés.

	$\text{Hg} (\text{CN})_2$	$\text{Hg} (\text{CN})_4^{2-}$	
R	0,21	0,19	
	$\text{Ag} (\text{CN})_2^-$	$\text{Ag} (\text{CN})_3^{2-}$	$\text{Ag} (\text{CN})_4^{3-}$
R	0,20	0,18	de 0,17 à 0,27
	$\text{Cu} (\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Cu} (\text{CN})_2^-$	$\text{Cu} (\text{CN})_4^{3-}$	
R	0,12	0,10	

Les variations se produisent ici toujours dans le sens prévu, mais elles sont toujours faibles. Cette constatation nous permet de prendre en considération la valeur moyenne obtenue pour $\text{Cu} (\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Cu} (\text{CN})_2^-$.

C - VARIATION DE LA CONFIGURATION.

Les comparaisons sont ici plus délicates, car on manque d'exemples convenables à l'application de la méthode des variations concomitantes. On peut tout de même comparer la valeur de R trouvée dans $\text{Pt} (\text{CN})_4^{2-}$ (0,08) d'une part, et dans $\text{Hg} (\text{CN})_4^{2-}$ et $\text{Cu} (\text{CN})_4^{3-}$ (0,19 et 0,10) d'autre part. La différence des valeurs de R dans $\text{Pt} (\text{CN})_4^{2-}$ et $\text{Hg} (\text{CN})_4^{2-}$ est grande, mais Pt est légèrement plus électronégatif que Hg (2,1 contre 1,9); Cette différence paraît à elle seule insuffisante pour expliquer la première.

Les électronégativités de Pt et de Cu doivent être plus voisines ; HAISSINKY donne 2,1 pour Pt et 1,8 pour Cu, mais nous avons montré que cette dernière valeur était

trop faible. Or, en dépit d'un plus grand nombre de charges disponibles, la valeur de R est inférieure dans $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Nous admettrons donc que, toutes choses égales d'ailleurs, le déplacement électronique associé à la vibration est plus important pour la configuration $d s p^2$ que $s p^3$.

RELATION ENTRE LE RAPPORT "R" ET LA SEPARATION DES FREQUENCES.

Nous avons vu que les variations de R s'expliquent très bien en fonction de la structure électronique des cyanures complexes. Les lois de ces variations sont les memes que celles qui régissent la séparation des fréquences, puisque l'importance du déplacement électronique associé à la vibration est invoqué dans les deux cas pour expliquer soit l'accroissement de la séparation des fréquences soit la diminution de R . Aussi, on peut essayer de porter sur un graphique une des données expérimentales en fonction de l'autre (Figure 20).

Nous avons donc représenté sur un graphique les points expérimentaux correspondant à tous les complexes que nous avons étudiés. Un certain arbitraire demeure dans les nombres choisis pour représenter la séparation des fréquences. Si dans les $\text{M}(\text{CN})_2$, $\text{M}(\text{CN})_3$ et $\text{M}(\text{CN})_4$ tétraédriques on ne trouve que deux fréquences CN, il y en a trois dans les $\text{M}(\text{CN})_4$ carrés (Figure 6) et on peut considérer les différences entre la fréquence de la vibration symétrique et chacune des deux autres. Nous avons porté sur le graphique les différences entre les fréquences A_{1g} et B_{2g} .

Figure 20

(voir page suivante)

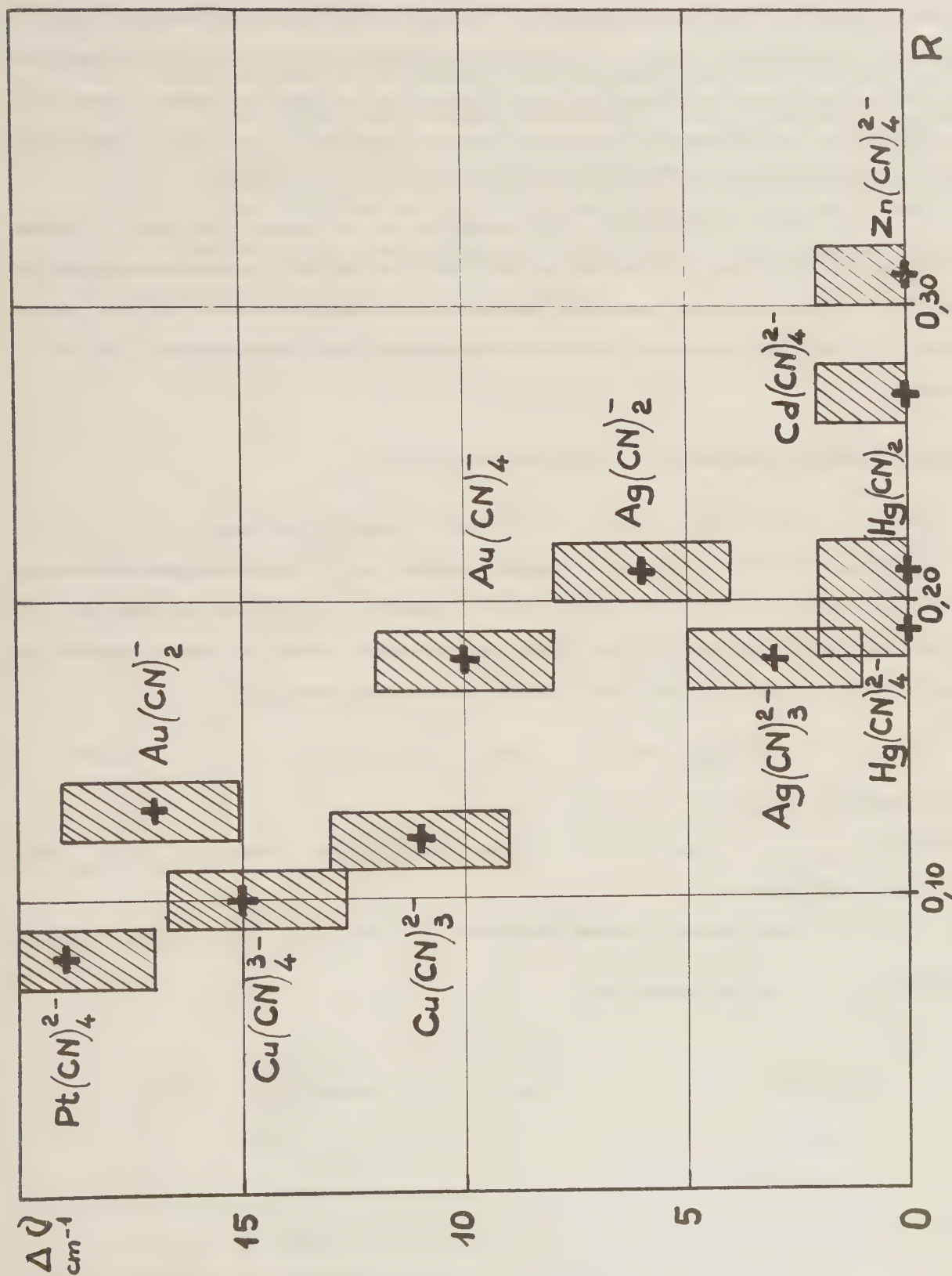


Figure 20.

En outre, pour les autres configurations où l'on ne trouve que deux fréquences CN, dans la vibration non symétrique l'atome central jouit d'un degré de liberté. Bien que les constantes de rappel M - C soient petites devant celle de CN, la fréquence de la vibration non symétrique dépend, en toute rigueur, de la masse de l'atome central, et si son effet sur la fréquence est très petit en valeur relative, il peut être beaucoup plus grand sur la séparation des fréquences symétriques et non symétriques.

Aussi, dans une telle représentation, on ne saurait s'attendre à trouver une courbe régulière, mais on constate qu'en définitive tous les points expérimentaux se trouvent rassemblés entre deux parallèles peu éloignées et cela prouve, s'il en était encore besoin, que les deux grandeurs expérimentales doivent être interprétées de façon analogue.

INTENSITES TOTALES DES RAIES . VARIATIONS DE $e_{\parallel}$ ET $e_{\perp}$.

Jusqu'à présent, nous avons seulement considéré le rapport $R = e_{\perp} / e_{\parallel}$, et expliqué ses variations. On peut se demander comment varie individuellement chacun des coefficients quand R varie. Pour répondre à cette question, il suffirait de connaître les intensités globales des raies CN dans chacun des complexes étudiés, en valeur relative au moins. Cette intensité globale est, d'après ce que nous avons dit :

$$I = K' n I^2 \left\{ 5 (e_{\parallel} + 2e_{\perp})^2 + 13 (e_{\parallel} - e_{\perp})^2 \right\} \quad (17)$$

où n représente le nombre de motifs du complexe.

Connaissant $e_{\perp} / e_{\parallel}$, on pourrait alors, dans chacun des cas, calculer $e_{\parallel}$ et $e_{\perp}$ dans une échelle arbitraire.

La seule mesure d'intensité relative que nous ayons faite concerne $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Au}(\text{CN})_2^-$; le calcul montre que :

$$\frac{e_{\parallel}(\text{Ag})}{e_{\parallel}(\text{Au})} = 0,8 \quad \text{et} \quad \frac{e_{\perp}(\text{Ag})}{e_{\perp}(\text{Au})} = 1,4$$

Dans ce cas, la décroissance de R (0,20 dans $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ à 0,12 dans $\text{Au}(\text{CN})_2^-$) est due à une augmentation de $e_{\parallel}$ et une diminution simultanée de $e_{\perp}$.

Il est difficile de tirer des conclusions générales de cette mesure isolée. Rappelons toutefois que nous avons admis que les tenseurs dérivés du motif correspondant

aux vibrations de symétrie différente étaient égaux après avoir constaté que la quantité $(e_{\parallel} - e_{\perp})^2$ était égale pour les deux vibrations A_{1g} et B_{2g} de $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ et nous dirons que, dans le précédent résultat, nous voyons un argument en faveur de cette hypothèse ; en effet, si les variations de $e_{\parallel}$ et de $e_{\perp}$ ont toujours lieu en sens inverses, l'égalité de la différence $e_{\parallel} - e_{\perp}$ dans des tenseurs différents entraîne l'égalité pure et simple des coefficients $e_{\parallel}$ et $e_{\perp}$ de ces tenseurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. PAULING - *Proc. Roy. Soc.* (1936) 156, 254.
- (2) L. PAULING - *The Nature of the chemical Bond* p. 254. *Cornell Ithaca* (1948).
- (3) G. KIMBALL - *J. chem. Phys.* (1940) 8, 188.
- (4) H. JAFFE - *J. phys. Chem.* (1954) 58, 185.
- (5) J. KETELAAR - *Liaisons et propriétés chimiques (Trad. Franç.)* p. 155.
Dunod. Paris (1960).
- (6) R. NYHOLM et L. SHORT - *J. chem. Soc.* (1953), 2670.
- (7) W. HIEBER, R. NAST et J. FLOSS - *Z. anorg. allg. chem.* (1956) 283, 188.
- (8) W. HIEBER et O. VOHLER - *Ibidem* (1958) 294, 219.
- (9) J. CHATT et A. WILLIAMS - *J. chem. Soc.* (1951), 3061.
- (10) J. CHATT et R. WILKINS - *Ibidem* (1952), 273.
- (11) J. CHATT et R. WILKINS - *Ibidem* (1952), 4031.
- (12) M. AMR EL-SAYED et R. SHELINE - *J. inorg. nucl. Chem.* (1958) 6, 187.
- (13) J. P. MATHIEU et H. POULET - *C.R. Acad. Sci.* (1959) 248, 2315.
- (14) M. HAISSINKY - *J. Chim. Phys.* (1949) 46, 298.
- (15) F. COTTON - *Modern coordination Chemistry - Sous la direction de J. LEWIS et R. WILKINS* p. 335. *Inters. Pub. N. Y.* (1960).
- (16) W. GORDY - *Phys. Rev.* (1946) 99, 606.
- (17) H. PRITCHARD et H. SKINNER - *Chem. Revs.* (1955) 55, 745.

CONCLUSION

Nous avons dans ce travail, cherché à vérifier une hypothèse due à WOLKENSTEIN, selon laquelle les variations de polarisabilité de la molécule vibrante s'exprimeraient en fonction de grandeurs caractéristiques des liaisons. La mesure des intensités relatives et des facteurs de dépolarisation des raies CN, dans les spectres Raman des cyanures complexes, a permis de montrer que cette hypothèse n'était pas confirmée par l'expérience, du moins dans la série de corps étudiés.

Ces mesures devaient évidemment être les plus précises possibles et, pour cela, nous avons mis au point un montage et une méthode de mesure du facteur de dépolarisation où les erreurs étaient très réduites.

Nous avons cherché à interpréter les résultats de ces mesures et montré que, dans une molécule symétrique, on peut considérer le "motif" moléculaire et lui associer un tenseur dérivé de polarisabilité qui demeure constant dans les différentes vibrations fondamentales où le motif subit les mêmes déformations. Considérant le motif $M - C \equiv N$ commun à tous les cyanures complexes examinés, nous avons étudié les variations du rapport R des coefficients principaux de polarisabilité dérivée de ce motif, grandeur que l'on peut atteindre par l'expérience.

Pour expliquer les variations de ce rapport R d'un complexe à un autre, nous avons considéré la structure électronique de ces molécules. Il semble à l'heure actuelle, que l'existence de liaisons $d\pi(M) - p\pi(C)$ entre le métal et l'atome de carbone ne fasse plus de doute et nous avons rappelé, dans une mise au point complétée par nos propres résultats, comment on a pu expliquer les variations de la fréquence CN dans les cyanures complexes, ainsi que celles des différences entre les fréquences des différents modes dans une même molécule, par une structure mésomère dans laquelle intervient une formule où le métal et le carbone sont doublement liés. Les variations de R s'interprètent à l'aide des mêmes considérations structurales ; comme la séparation des fréquences, la valeur de R dans un complexe dépend de l'importance du déplacement électronique associé à la vibration. Ainsi, les deux sortes de données expérimentales de la spectrographie Raman, à savoir fréquences et intensités, sont interprétées selon une systématique unique.

Il nous paraît évident, a posteriori, que l'hypothèse de WOLKENSTEIN n'avait aucune chance de se trouver vérifiée dans le cas des cyanures complexes. On sait, en effet, que la polarisabilité des systèmes conjugués est toujours supérieure à la polarisabilité calculée comme une propriété additive des atomes ou des liaisons ; il n'est pas étonnant que les variations de leur polarisabilité au cours des vibrations n'obéissent à aucune relation d'additivité.

L'exemple des cyanures complexes nous montre, enfin, tout l'intérêt que présenteraient des mesures d'intensité dans les spectres Raman des molécules de structure électronique mésomère, et notamment les nitriles, les composés carbonylés, les métaux carbonyles ou la fréquence "caractéristique" du groupement varie dans des limites assez larges.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION-----	11
CHAPITRE I - L'HYPOTHESE DE WOLKENSTEIN-----	15
CHAPITRE II - METHODES EXPERIMENTALES-----	43
CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX-----	65
CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS-----	89
CONCLUSION -----	115

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

RESONANCE MAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Vu et Approuvé :

Montpellier le 3 Juin 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences

B. CHARLES.

Vu et Permis d'Imprimer :

Montpellier le 7 Juin 1961

Le Recteur de l'Académie de Montpellier

G. RICHARD.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

Rectorat

SERVICE IMPRIMERIE

2, Prq S^t Jaumes

Montpellier
